

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/072053 A1

(51) 国際特許分類: C07D 263/60, 307/77, 498/04, 498/06,
311/78, 491/06, C09B 57/00, 57/12, C09K 11/06

Satoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉
1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001472

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
1050001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎
ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-036738 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003) JP
特願2003-036790 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo
(JP). 株式会社テクノネットワーク四国 (TECHNO
NETWORK SHIKOKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7600033
香川県高松市丸の内 2 番 5 号 Kagawa (JP).

(72) 発明者; および

添付公開書類:

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 勝平
(YOSHIDA, Katsuhira) [JP/JP]; 〒7808072 高知県
高知市曙町 2 丁目 5 番 1 号 Kochi (JP). 大山 陽介
(OOYAMA, Yousuke) [JP/JP]; 〒7808072 高知県高知市
曙町 2 丁目 5 番 1 号 Kochi (JP). 蜂屋 聡 (HACHIYA,

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HETERO-POLYCYCLIC COMPOUNDS, AND COLORING MATTERS, PIGMENTS, DYES, COLOR-CHANGING
MATERIAL COMPOSITIONS, AND COLOR-CHANGING FILMS, MADE BY USING THE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: 複素多環系化合物、それを用いた色素、顔料又は染料、色変換材料組成物及び色変換膜

(57) Abstract: Novel hetero-polycyclic compounds having specific structures; color-changing material compositions each compris-
ing (A) a fluorescent coloring matter consisting of at least one of the above compounds and (B) a binder; color-changing films made
from the compositions; coloring matters consisting of the compounds; and pigments or dyes containing the compounds. The inven-
tion provides color-changing material compositions which are not deteriorated in color-changing performance even after long-time
service and are freed from the precipitation of coloring matters in storage which results in failure; color-changing films made by
using them; and novel hetero-polycyclic compounds, coloring matters, pigments or dyes, which can bring about the films.

(57) 要約: 特定構造の新規な複素多環系化合物、(A) 前記複素多環系化合物のうちの少なくとも一種類からなる
蛍光色素と、(B) バインダー材料を含む色変換材料組成物、並びに該色変換材料組成物からなる色変換膜、該複
素多環系化合物からなる色素、及び前記複素多環系化合物を含む顔料又は染料であり、長時間使用しても色変換性
能が劣化せず、保管中に色素が析出し使用できなくなってしまうことがない色変換材料組成物及びそれを用いた色
変換膜及びそれを実現する新規複素多環系化合物、色素、顔料又は染料を提供する。

WO 2004/072053 A1

明 細 書

複素多環系化合物、それを用いた色素、顔料又は染料、色変換材料組成物及び色変換膜

技術分野

本発明は、新規複素多環系化合物、それを用いた色素、顔料又は染料、色変換材料組成物及び色変換膜に関するものであり、特に、長時間使用しても色変換性能が劣化せず、保管中に色素が析出し使用できなくなってしまうことがない色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜及びそれを実現する新規複素多環系化合物、色素、顔料又は染料に関するものである。

背景技術

従来、有機蛍光性色素は、染顔料としての利用に加え、各種表示機器における蛍光変換膜用として、さらには色素レーザ用、コピー防止用、太陽エネルギー変換用、グリーンハウスにおける蛍光フィルム用色素などとして、広い分野で用いられている。

このような用途に用いられる有機蛍光性色素においては、固体状態での蛍光波長の調整や発光強度の改善が強く望まれている。しかしながら、一般的に、有機蛍光性色素の固体状態における蛍光強度は、溶液状態における蛍光強度に比べて弱いことが知られている。この現象は、濃度消光で片付けられており、詳細はよく分かっていないのが実状である。これは、従来の有機蛍光性色素においては、結晶格子中での分子パッキング構造を様々に変化させて、固体状態における有機蛍光性色素の光吸収や蛍光性に及ぼす影響を調べるのが難しかったためである。

このような点を解決するものとして、本発明者らは、先に固体状態で様々な有

機低分子化合物（有機ゲスト分子）を包接させることによって、色素のもつ本来の色と蛍光発光性を大きく変化させることができる新規な包接錯体（クラスレート）形成能を有する蛍光性色素を創出した（例えば、「Chem. Lett.」、第9頁（1996年）、「Chem. Lett.」、第837頁（1999年）、「Chem. Lett.」、第714頁（2000年）、「Chem. Lett.」、第808頁（2001年）、「J. Chem. Perkin Trans.」、第2巻、第700～707頁、第708～714頁（2002年）参照）。このようなクラスレート形成能を有する蛍光性色素を用いると、有機ゲスト分子を包接させることによって、分子レベルで色素分子の配向・配列を様々に変化させることができ、それによって色素の固体光物性（色調と蛍光性）を大きく変化させることができる。

したがって、このような特性を利用すれば、まだ十分に解明されていない固体状態での色素分子のパッキング構造と光吸収・蛍光発光性との相関性に関する基礎的知見を得ることができ、これによって、多様なニーズに合致した光物性をもつ蛍光性有機固体材料を創出することが可能となる。

また、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は完全固体素子であり、軽量、薄型、低電圧駆動のディスプレイを作製できるため、現在各方面で盛んに研究されている。その中で有機EL素子をディスプレイにするための最大の技術的課題は、フルカラー化方法の開発である。このようなフルカラーディスプレイの作製のためには、青・緑・赤色の発光を微細に配列しなければならないが、現在その方法として、三色塗り分け法、カラーフィルター法、色変換法という三つの方法が考えられている。

これらのうち、色変換法は、三色塗り分け法に比べて大画面化が容易であり、またカラーフィルター法に比べて輝度の損失が少ないという利点があった、そのため、本発明者らは色変換法による有機EL素子のフルカラー化を検討してきた。

この色変換法を用いてフルカラーディスプレイを製造する場合、青色発光を緑色や赤色に変換するために用いる色変換膜を、微細にパターンニングする必要がある。さらに色変換膜は蛍光色素と、それらを分散する樹脂から構成されるが、その膜を高精細にパターンニングするには、この樹脂自体に微細加工性が必要となる。このような目的のために、例えば特開平 9-208944 号公報には、ビニルピリジン誘導体やアミノスチレン誘導体などの塩基性樹脂を用いた色変換材料組成物が用いられ、特開平 9-106888 号公報には、エチレン性不飽和カルボン酸共重合体を用いた色変換材料組成物が開示され、特開 2000-119645 号公報には、エポキシ化合物と、アクリル酸又はメタアクリル酸との反応物を、多塩基酸カルボン酸又はその無水物とを反応させて得られた不飽和基含有化合物と、蛍光色素及び蛍光性顔料から選ばれる少なくとも 1 種の蛍光体を含有する色変換材料組成物に関する開示がされている。

しかしながら、これらの色変換材料組成物には、青色光を吸収する色素としてクマリン系色素を含有する色変換膜に有機 EL の青色発光を照射し続けたとき、クマリン系色素が分解し、光源の青色光を十分に吸収できず透過してしまい色変換性能が劣化したり、樹脂組成物によっては、保管中に色素が析出し使用できなくなってしまうという問題があった。

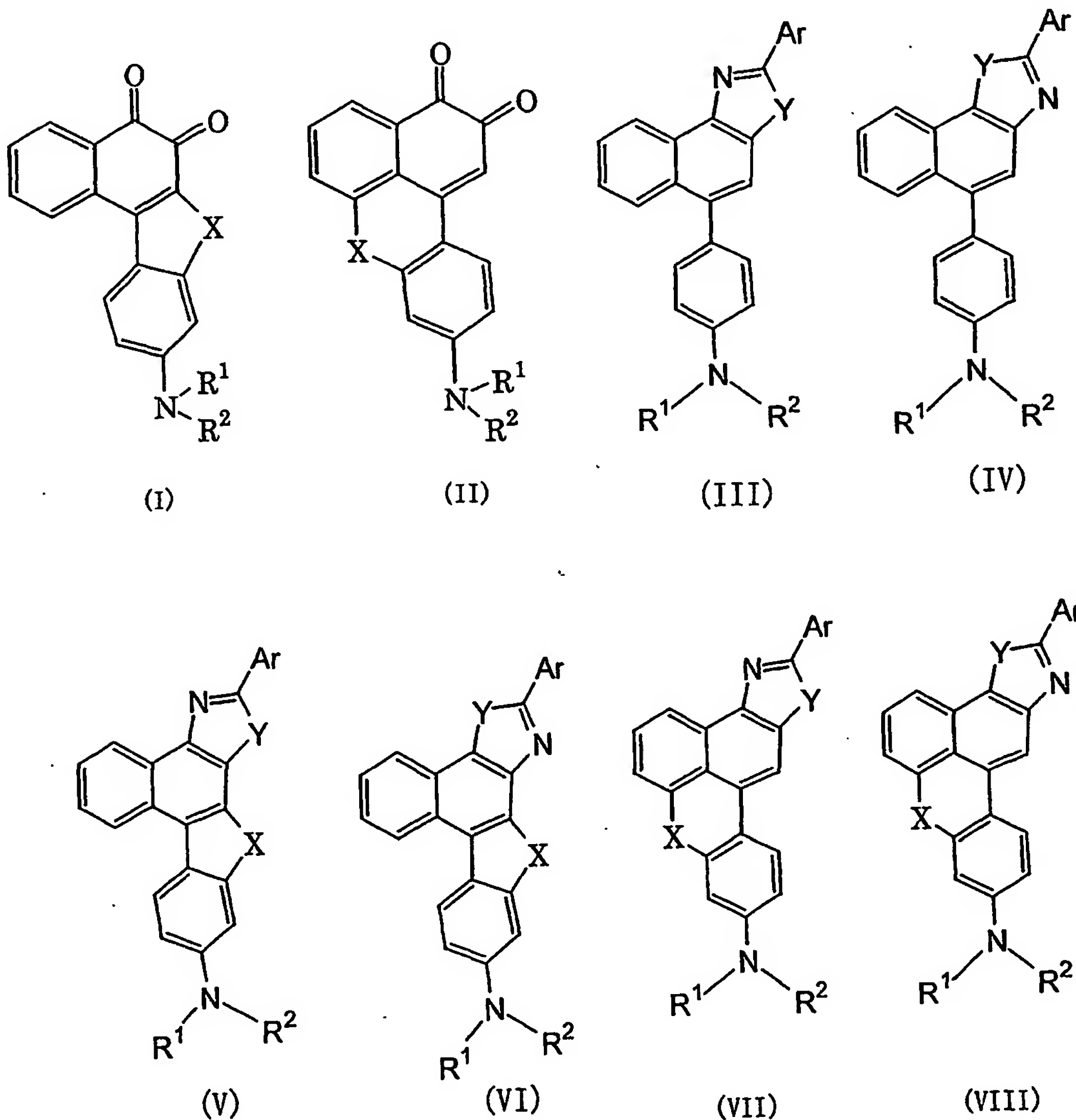
発明の開示

本発明の目的は、前記の課題を解決するためなされたもので、一般的な有機色素や有機蛍光性色素として、あるいはクラスレート形成能と蛍光性を有し、各種の有機ゲスト分子を包接させることにより、色素の固体光物性（色調と蛍光性）を大きく変化させうる有機蛍光性色素などとして機能し、各種用途に好適に用いられる新規な複素多環系化合物及びそれを用いた色素、顔料又は染料を提供し、さらにその化合物を利用して、長時間使用しても色変換性能が劣化せず、保管中に色素が析出し使用できなくなってしまうことがない色変換材料組成物及びそれ

を用いた色変換膜を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、色素として下記一般式 (I) 及び (II)、蛍光色素として下記一般式 (III) ~ (VIII) で表わされる特定構造を有する複素多環系化合物を用いることにより前記の目的を達成することを見出した。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) ~ (VIII) のいずれかで表わされる複素多環系化合物を提供するものである。



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。ただし、一般式 (III) 及び (IV) においては、Y は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ を示す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。]

また、本発明は、(A) 前記一般式 (III) ～ (VIII) で表わされる複素多環系化合物のうちの少なくとも一種類からなる蛍光色素と、(B) バインダー材料を含む色変換材料組成物、並びに該色変換材料組成物からなる色変換膜を提供するものである。

さらに、本発明は、前記複素多環系化合物からなる色素、及び前記複素多環系化合物を含む顔料又は染料を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例及び比較例における色変換性能の評価で使用したカラー化有機 E

L素子の構成を示す図である。

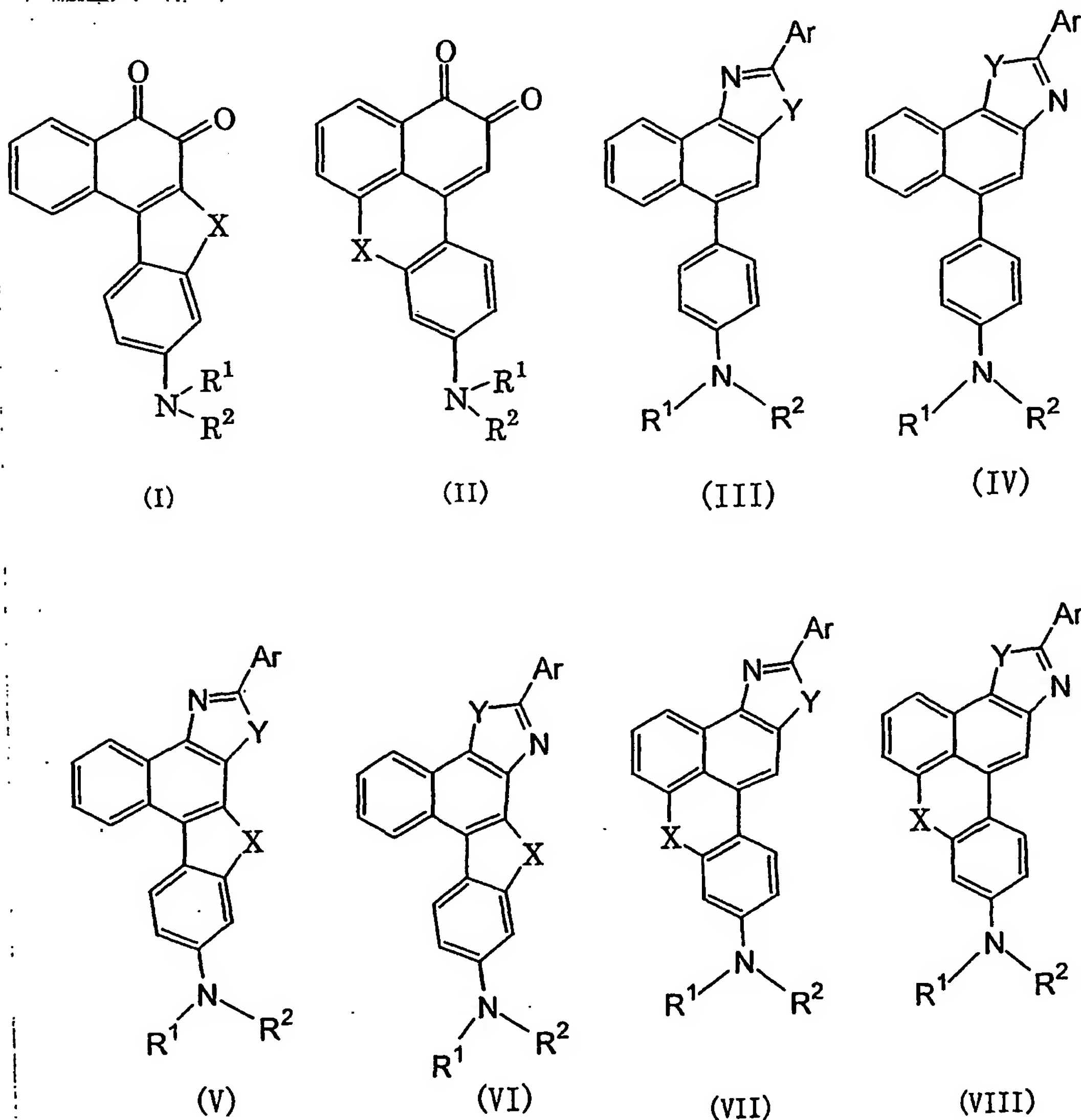
図2は、実施例及び比較例における色変換性能の評価方法を説明する図である。

図3は、実施例及び比較例における色度保持率の評価方法を説明する図である。

1はガラス基板、2は色変換膜、3は陽極、4は有機EL発光層、5は陰極である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の複素多環系化合物は、下記一般式(I)～(VIII)のいずれかで表わされる構造を有する文献未載の新規な複素多環系化合物である。



一般式 (I) ~ (VIII) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

前記アルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、さらにはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

前記アリールアルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブromoベンジル基、*m*-ブromoベンジル基、*o*-ブromoベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピ

ル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

前記アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。

前記ヘテロアリール基の例としては、1-アザーインドリジン-2-イル基、1-アザーインドリジン-3-イル基、1-アザーインドリジン-5-イル基、1-アザーインドリジン-6-イル基、1-アザーインドリジン-7-イル基、1-アザーインドリジン-8-イル基、2-アザーインドリジン-1-イル基、2-アザーインドリジン-3-イル基、2-アザーインドリジン-5-イル基、2-アザーインドリジン-6-イル基、2-アザーインドリジン-7-イル基、2-アザーインドリジン-8-イル基、6-アザーインドリジン-1-イル基、6-アザーインドリジン-2-イル基、6-アザーインドリジン-3-イル基、6-アザーインドリジン-5-イル基、6-アザーインドリジン-7-イル基、6-アザーインドリジン-8-イル基、7-アザーインドリジン-1-イル基、7-アザーインドリジン-2-イル基、7-アザーインドリジン-3-イル基、7-アザーインドリジン-5-イル基、7-アザーインドリジン-6-イル基、7-アザーインドリジン-7-イル基、7-アザーインドリジン-8-イル基、8-アザーインドリジン-1-イル基、8-アザーインドリジン-2-イル基、8-アザーインドリジン-3-イル基、8-アザーインドリジン-5-イル基、8-アザーインドリジン-6-イル基、8-アザーインドリジン-7-イル基、1-インドリジニル基、2-インドリジニル基、3-インドリジニル基、5-インドリジニル基、6-インドリジニル基、7-インドリジニル基、8-インドリジニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基

、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-

イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基

、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-テ-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-テ-ブチル1-インドリル基、4-テ-ブチル1-インドリル基、2-テ-ブチル3-インドリル基、4-テ-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

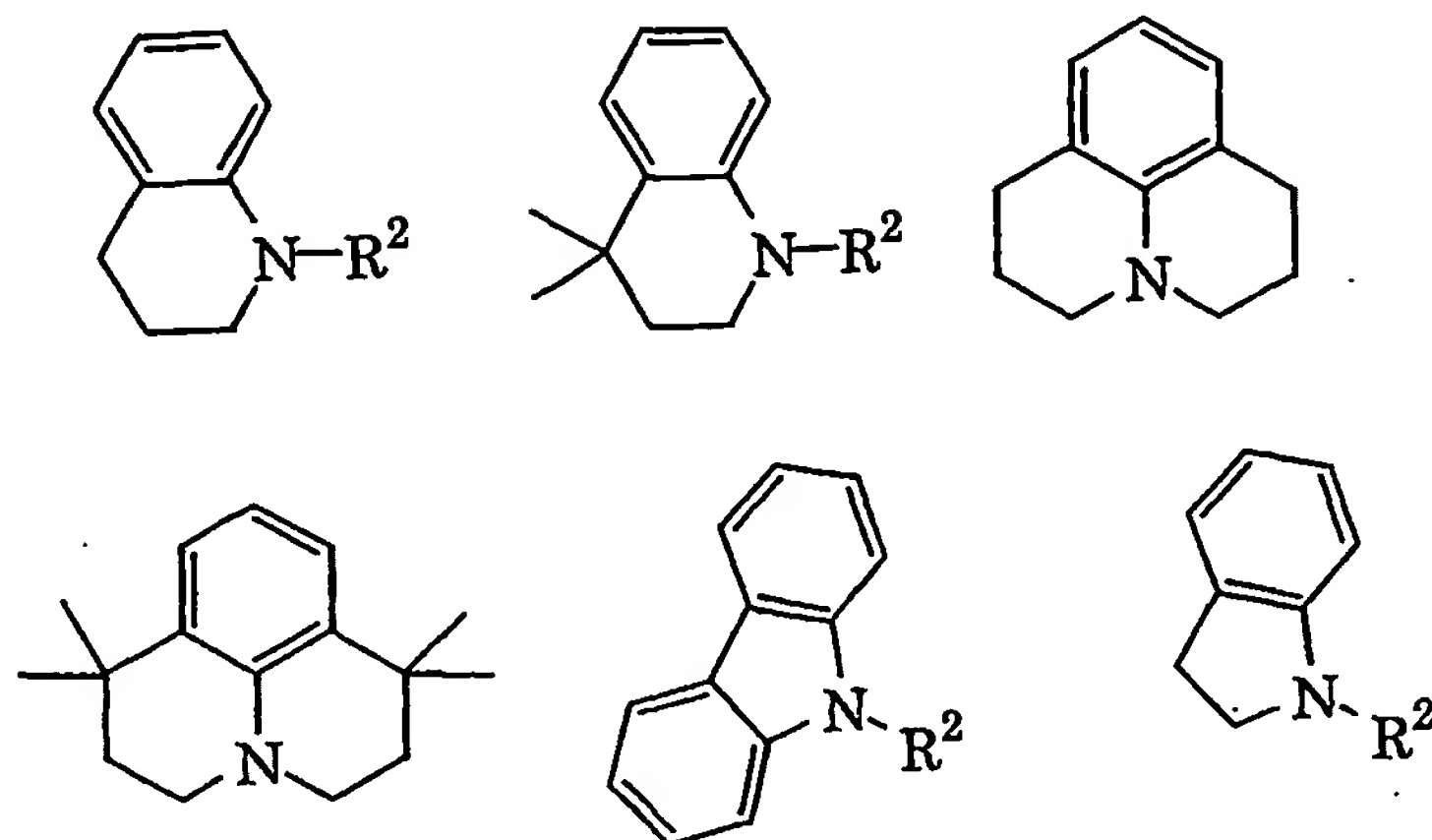
また、これら各基は、適当な置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、スルホキシル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。

このアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の例としては、前記と同様のものが挙げられ、ハロゲン原子の例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、アルコキシル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、各種ブトキシ基、各種ペントキシ基、各種ヘキソキシ基、各種オクトキシ基、各種デシロキシ基、シクロペンチロキシ基、シクロヘキシロキシ基、ベンジロキシ基、フェネチルオキシ基などが挙げられ、スルホンアミド基は、置換スルホンアミド又は無置換スルホンアミドのいずれであってもよく、アミド基は、置換アミド又は無置換アミドのいずれであってもよい。これらのアルコキシル基、スルホンアミド基、アミド基の置換基としては、前記R¹とR²と同様のものが挙げられる。さらに、アルコキシカルボニル基におけるアルコキシル基の例としては、前記と同様のものが挙げられる。

R¹とR²がたがいに結合して、窒素原子と一緒に形成してなる環構造としては、例えば、1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基などが挙げられる。

また、R¹とR²が、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に形成してなる

環構造としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。



一般式 (I)、(II)、(V)～(VIII)において、Xは、酸素原子、硫黄原子、 —NH— 又は $\text{—NR}^3\text{—}$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。)を示す。

前記 R^3 の示すアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基の例としては、それぞれ、前記 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様の例が挙げられ、それらの置換基も同様のものが挙げられる。

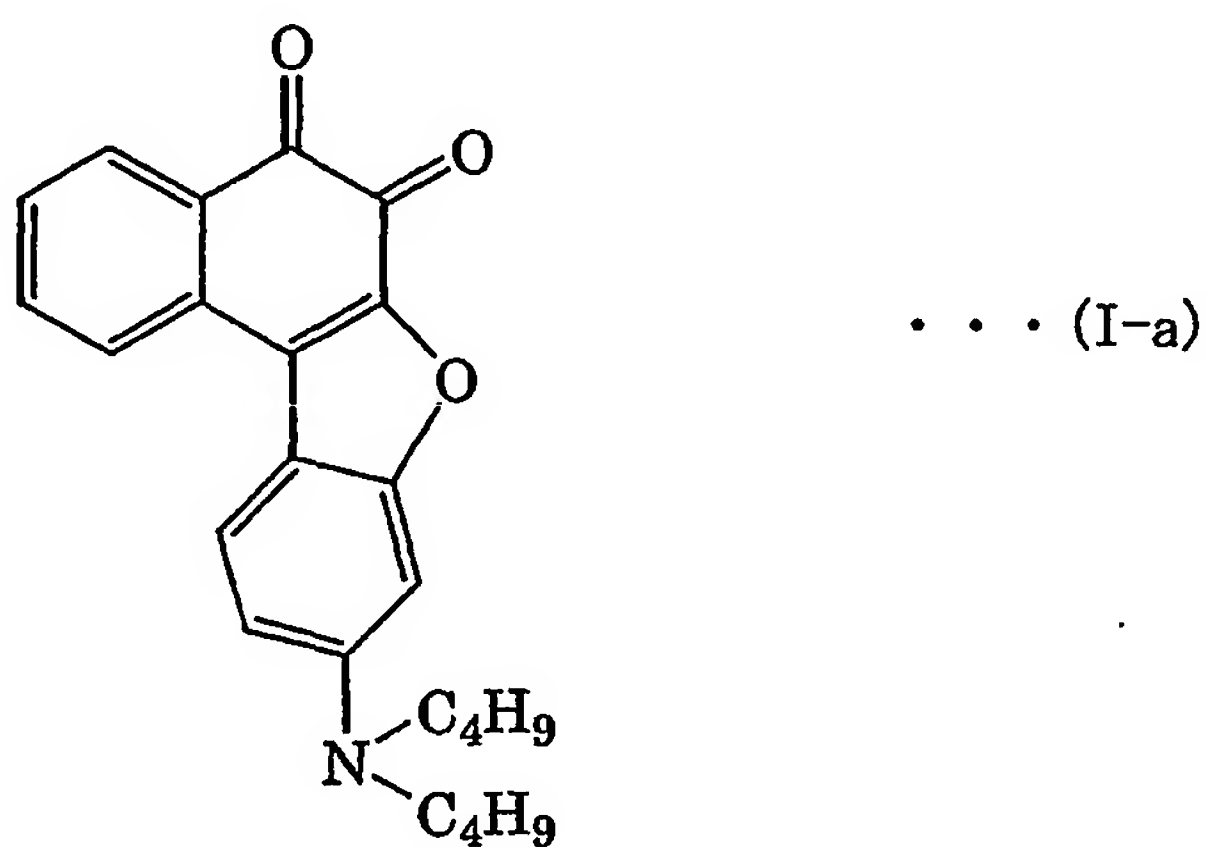
一般式(III)及び(IV)においては、Yは酸素原子、硫黄原子又は $\text{—NR}^4\text{—}$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。)を示し、一般式(V)～(VIII)において、Yは、酸素原子、硫黄原子、 —NH— 又は $\text{—NR}^4\text{—}$ (R^4 は同じ)を示す。

前記 R^4 の示すアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基の例としては、それぞれ、前記 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様の例が挙げられ、それらの置換基も同様のものが挙げられる。

一般式(III)～(VIII)において、Arは、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリ

ール基を示し、アリール基及びヘテロアリール基の例としては、それぞれ、前記 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様の例が挙げられ、それらの置換基も同様のものが挙げられる。

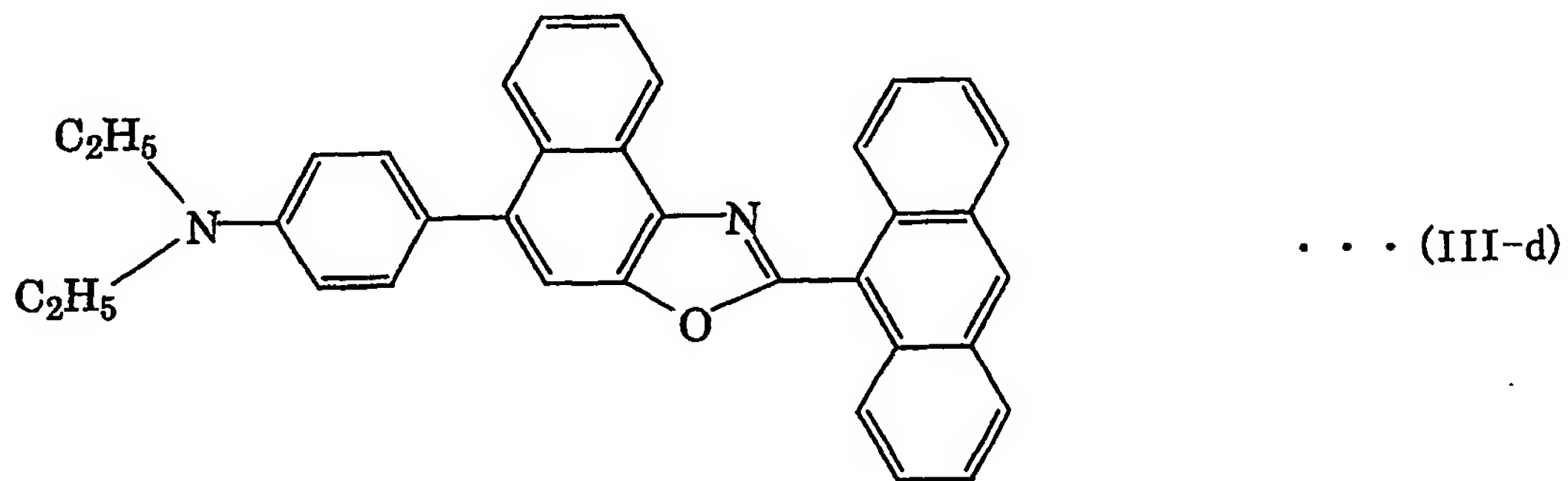
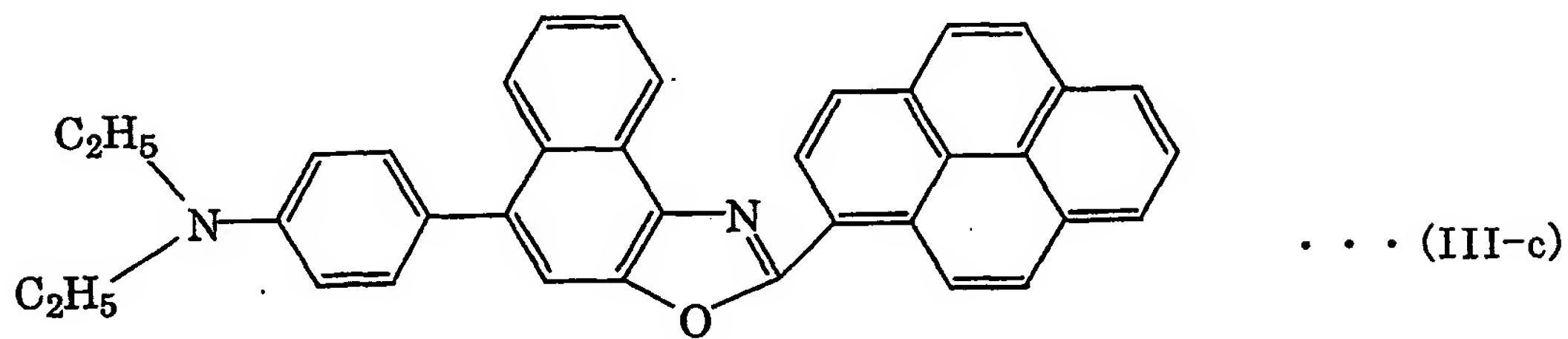
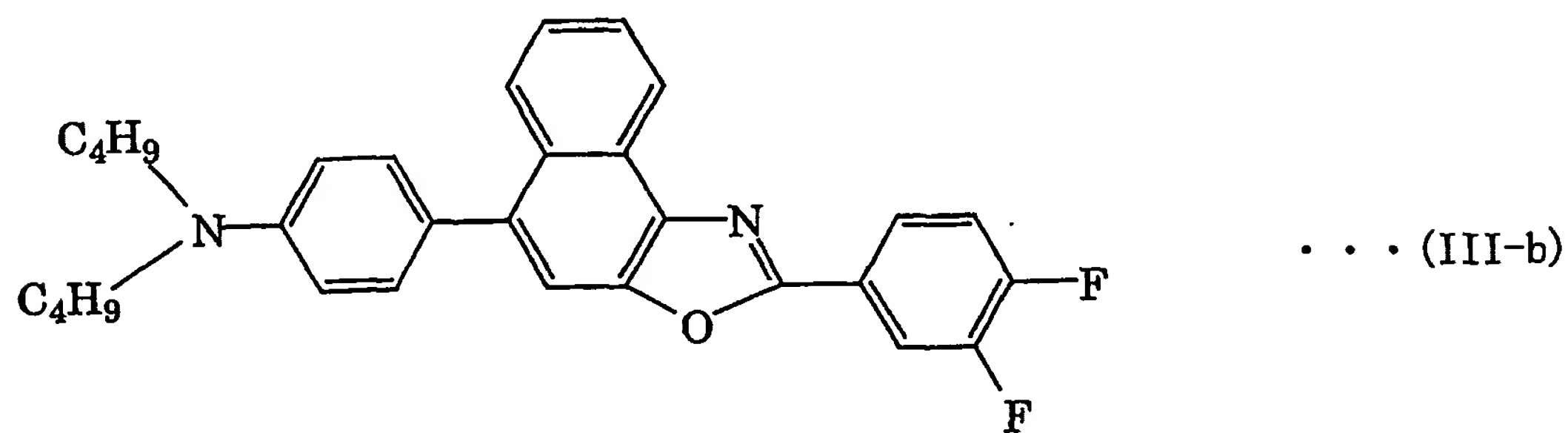
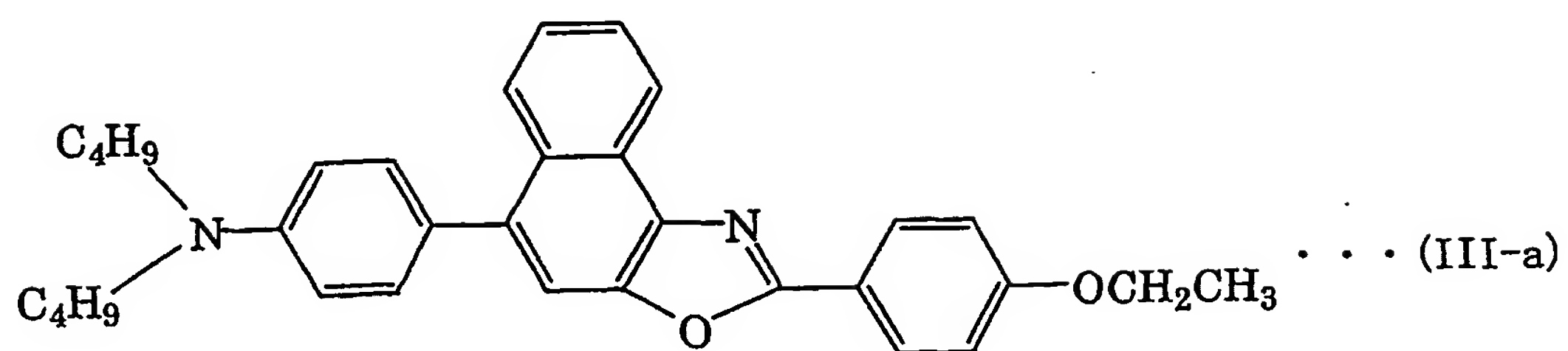
前記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の一般式 (I-a) で表される化合物などを挙げることができる。



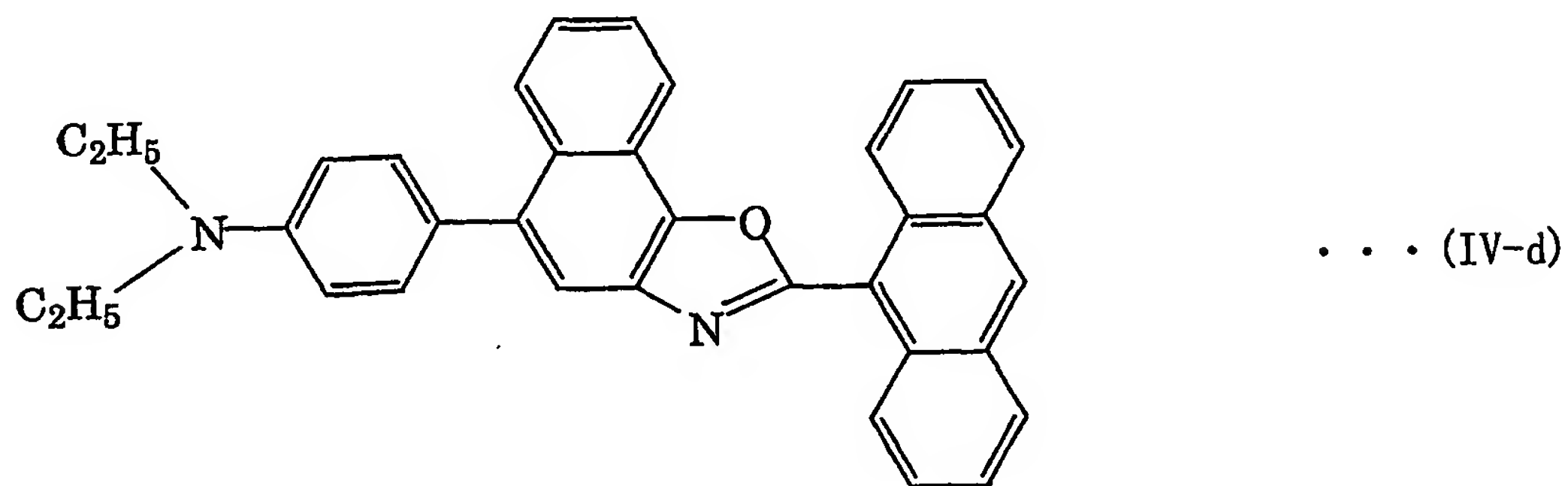
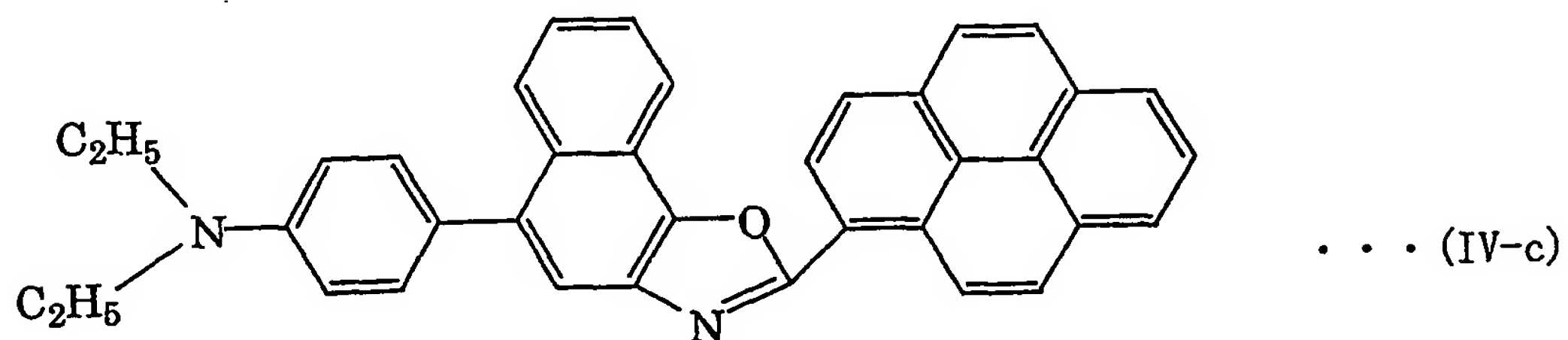
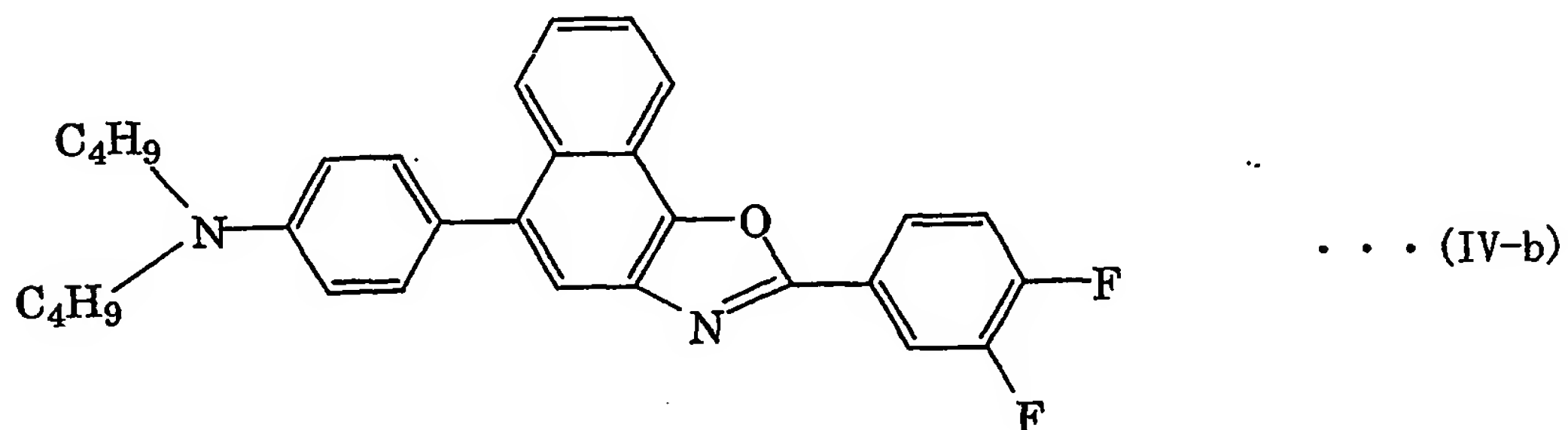
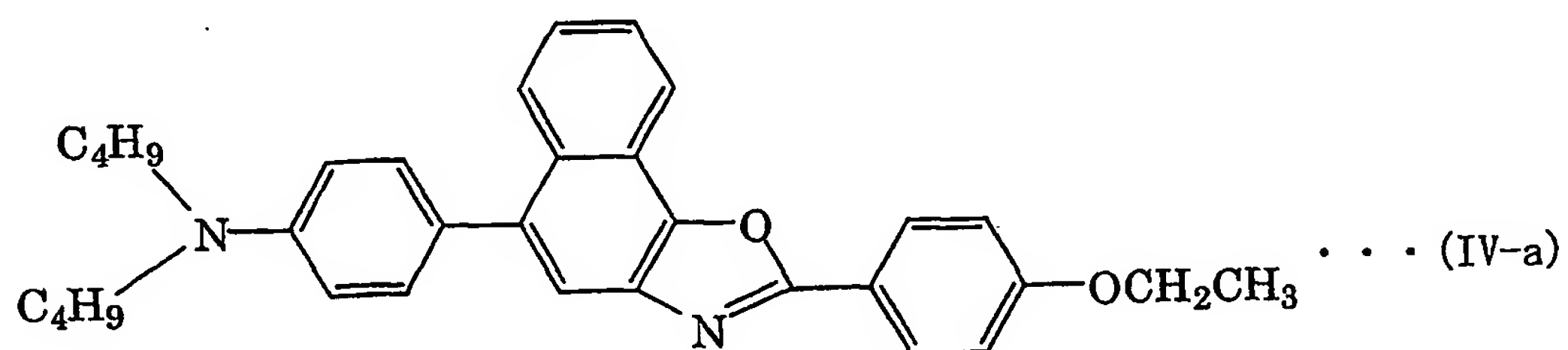
また、前記一般式 (II) で表される化合物の具体例としては、例えば、前記の一般式 (I-a) で表される化合物において、Xにより形成されている環が、一般式 (II) で表される6員環構造となったものが挙げられる。

本発明の一般式 (I) 及び (II) で表される化合物は色素であって、それを含有する分散染料、インクジェットプリント用色素、電子写真トナー、熱転写色素、光変調素子など非線形光学材料、有機太陽電池など光電変換色素、高密度光記録型色素として好適に利用することができる。さらに、下記本発明の一般式 (V) ~ (VIII) の製造中間体としても用いることができる。

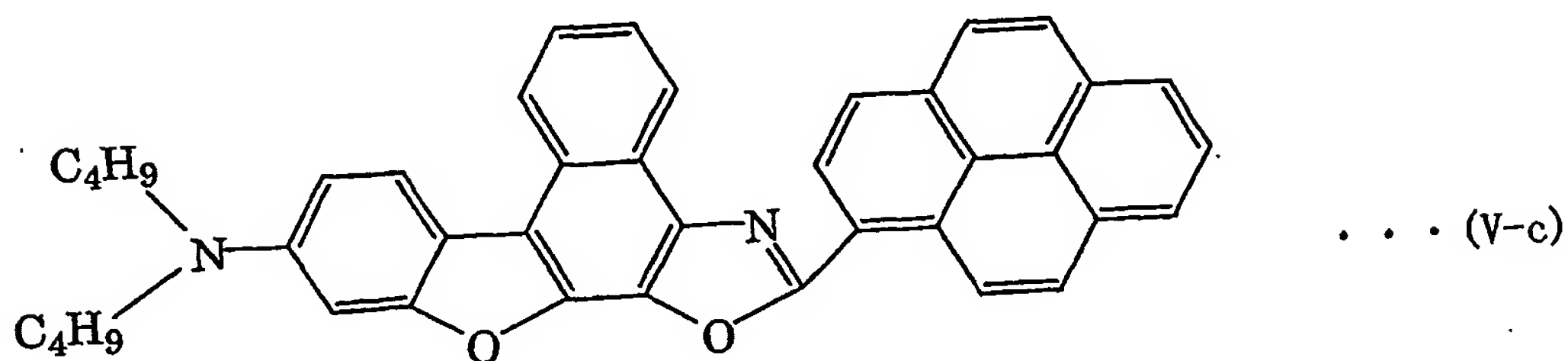
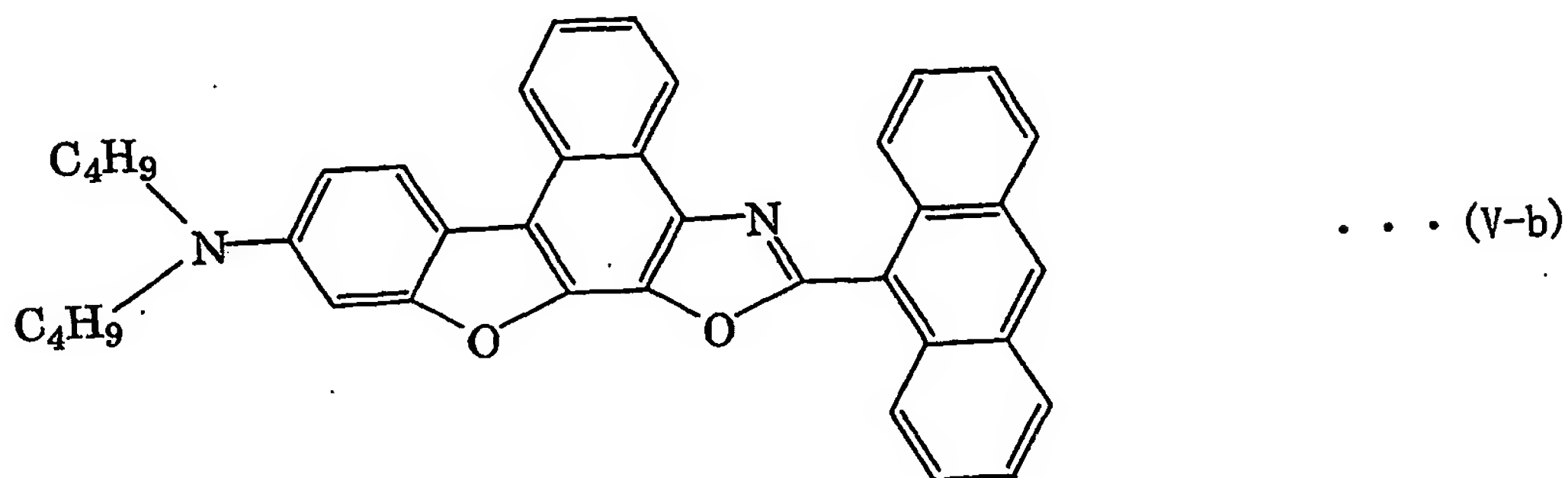
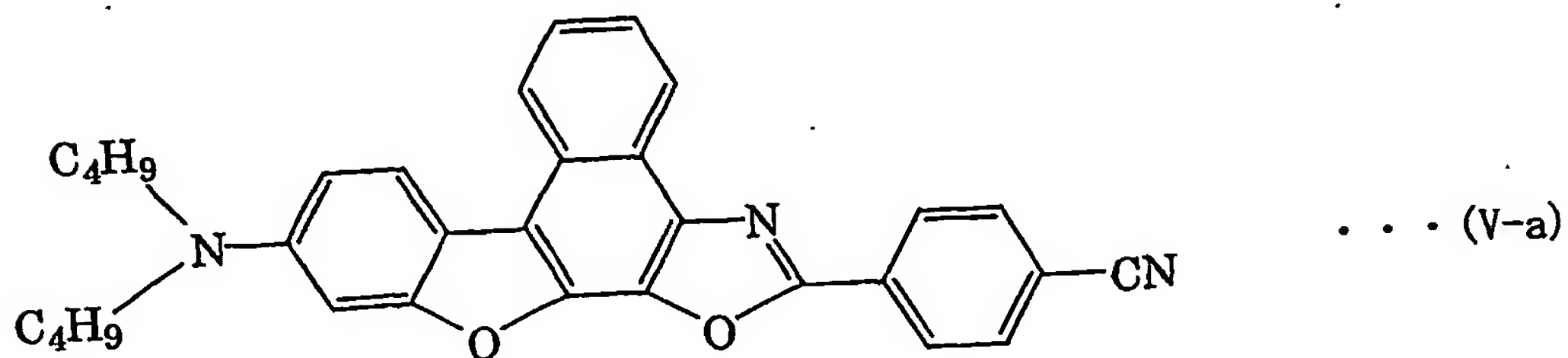
本発明の一般式 (III) で表される化合物の具体例としては、下記の一般式 (III-a) ~ (III-d) で表される化合物などを挙げることができる。



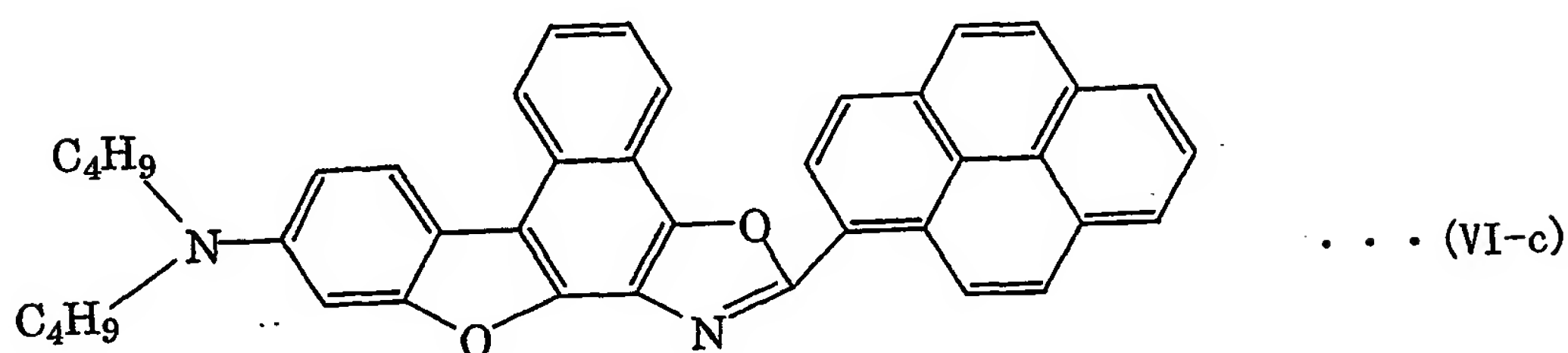
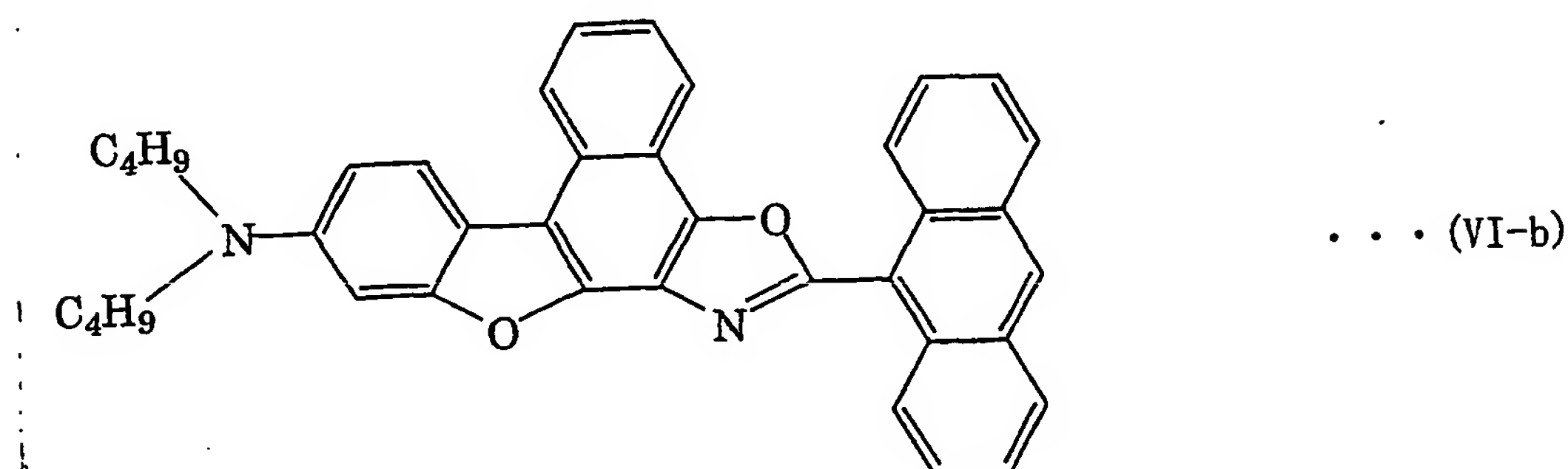
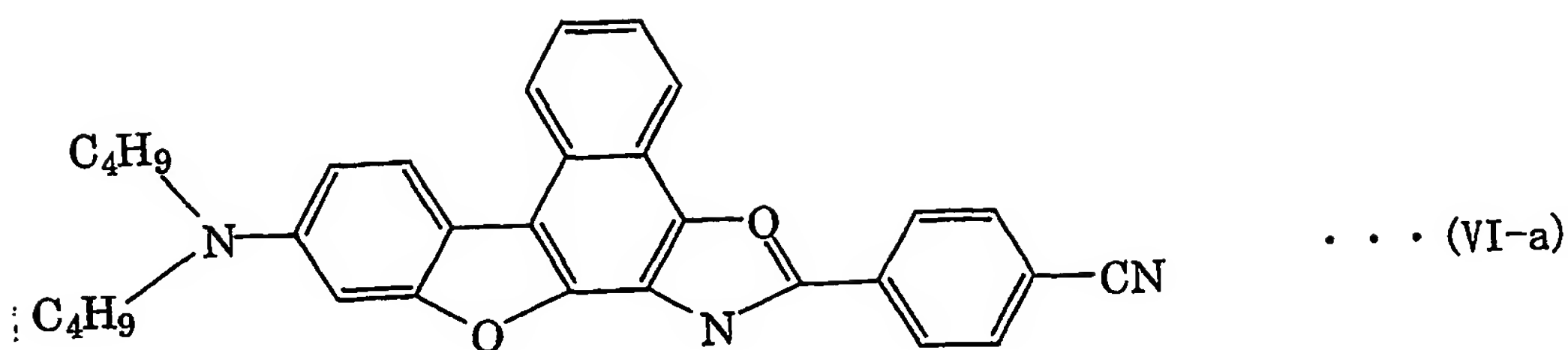
本発明の一般式（IV）で表される化合物の具体例としては、下記の一般式（IV-a）～（IV-d）で表される化合物などを挙げることができる。



本発明の一般式（V）で表される化合物の具体例としては、下記の一般式（V-a）～（V-c）で表される化合物などを挙げる事ができる。



本発明の一般式（VI）で表される化合物の具体例としては、下記の一般式（VI-a）～（VI-c）で表される化合物などを挙げる事ができる。



また、前記一般式 (VII) で表される化合物の具体例としては、例えば、前記の一般式 (V-a) ~ (V-c) で表される化合物において、Xにより形成されている環が、一般式 (VII) で表される 6 員環構造となったものが挙げられる。

また、前記一般式 (VIII) で表される化合物の具体例としては、例えば、前記の一般式 (VI-a) ~ (VI-c) で表される化合物において、Xにより形成されている環が、一般式 (VIII) で表される 6 員環構造となったものが挙げられる。

本発明の一般式 (III) ~ (VIII) で表される化合物は、有機蛍光性色素であって、それを含有する分散染料、インクジェットプリント用色素、電子写真トナー、熱転写色素、有機電界発光素子などの発光材料、光変調素子など非線形光学材料、有機太陽電池など光電変換色素、有機 EL・色素レーザーなど蛍光性色素、農

業用フィルムなどの調光・波長変換色素、高密度光記録型色素、分子認識用蛍光色素などのレセプターとして好適に利用することができる。さらに、クラスレート形成能を有するものもあり、各種の有機ゲスト分子を包接させることにより、色調及び蛍光発光性を変化させ、より一層機能を高めた包接錯体からなる固体発光性の有機蛍光性色素に誘導することもできる。

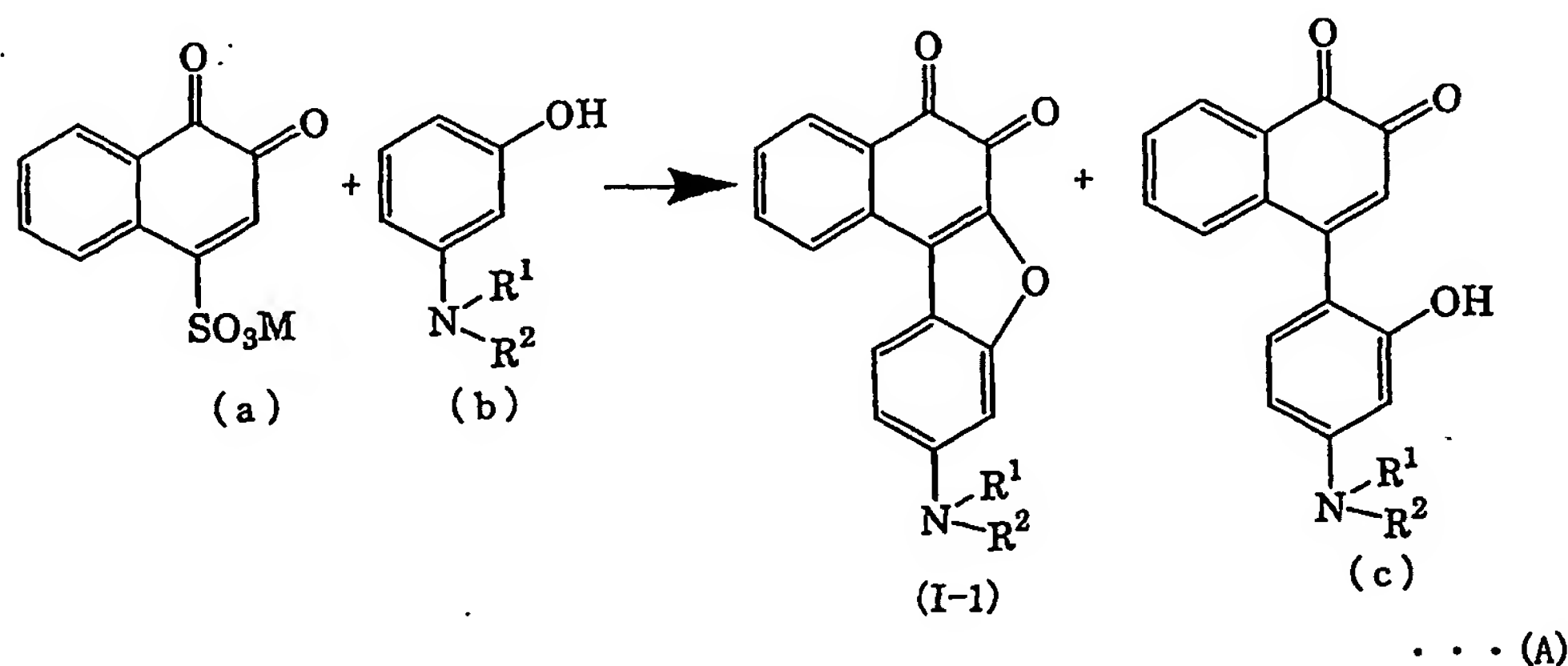
本発明の一般式(III)～(VIII)で表される化合物やその包接錯体は、有機蛍光性色素として、様々な用途、例えば各種表示機器における蛍光変換膜用、色素レーザー用、調光用、エネルギー変換用、高密度光記録用、表示用、分子認識のための蛍光センサ用などに用いることができる。

前記用途の中で、各種表示機器における蛍光変換膜は、例えばPDP（プラズマディスプレイ）、ELD（エレクトロルミネッセンスディスプレイ）、LED（発光ダイオード）、VFD（蛍光表示管）などの電子ディスプレイデバイスに適用することができる。

次に、本発明の複素多環式化合物の製造方法について説明する。

本発明の一般式(I)の化合物の製造方法について説明する。

一般式(I)で表される1,2-ナフトキノン系誘導体である本発明の複素多環式化合物は、Xが酸素原子である場合、例えば以下に示す反応式(A)に従って製造することができる。

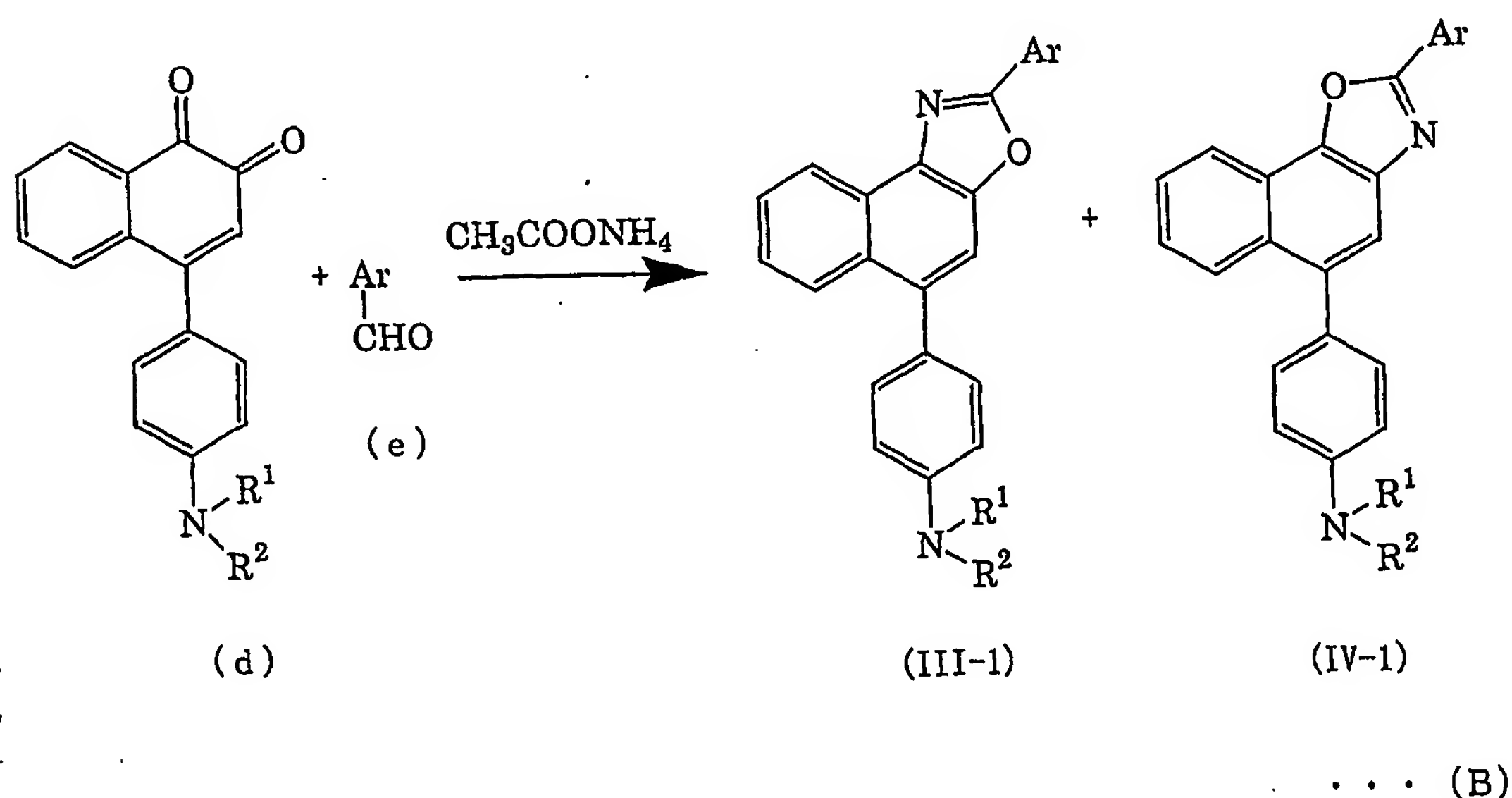


(式中、Mはアルカリ金属原子、R¹及びR²は前記と同じである。)

反応式(A)で示されるように、実質上化学量論的量の1, 2-ナフトキノン-4-スルホン酸アルカリ金属塩(a)とm-置換フェノール(b)を、酢酸などの適当な溶媒中において、ハロゲン化銅(II)などの触媒の存在下に、0~80℃程度の温度で反応させることにより、一般式(I-1)で表されるベンゾフラノ-1, 2-ナフトキノン骨格を有し、Xが酸素原子である化合物が得られる。この際、一般式(c)で表される化合物が副生する。

また、本発明の一般式(II)の化合物の製造方法としては、例えば前記反応式(A)において、塩化ニッケルなどの酸化力の弱い触媒を用いることにより一般式(c)で表される化合物が主成分として得られ、一般式(c)で表される化合物を単離した後、ジメチルスルホキシドなどの溶媒中で酢酸銅などの酸化力の強い触媒の存在下で40~120℃程度の温度で環化反応を行うことによって製造することができる。

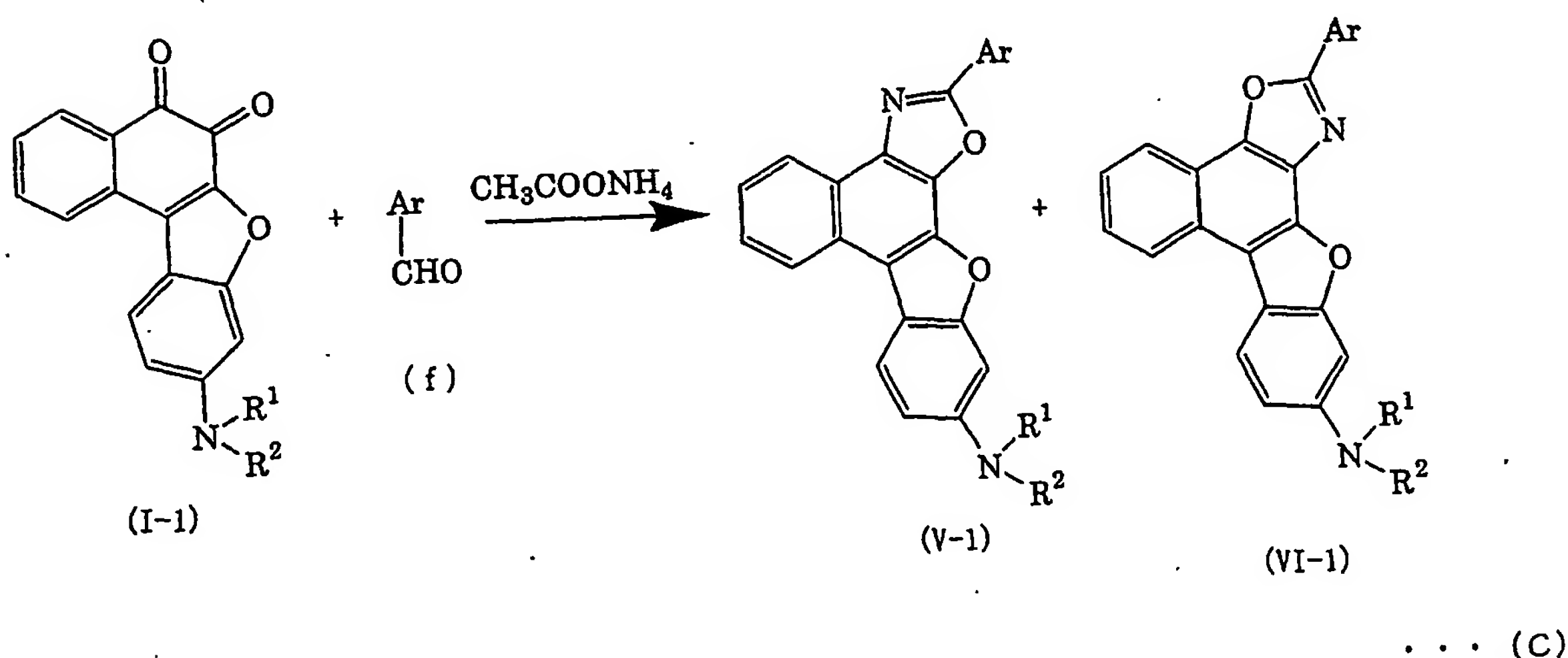
本発明の一般式(III)及び(IV)の化合物の製造方法としては、例えばYが酸素原子である場合、以下に示す反応式(B)に従って製造することができる。



(式中、R¹、R²及びArは、前記と同じである。)

反応式 (B) で示されるように、酢酸などの適当な溶媒中において、一般式 (d) で表される 1, 2-ナフトキノン誘導体と、それに対して実質上化学量論的量あるいは若干過剰のアリールアルデヒド (e) と、過剰の酢酸アンモニウムとを、50～100℃程度の温度で反応させることにより、一般式 (III-1) 及び一般式 (IV-1) で表されるナフトオキサゾール骨格を有する化合物が得られる。

本発明の一般式 (V) 及び (VI) の化合物の製造方法としては、例えば X 及び Y がそれぞれ酸素原子である場合、以下に示す反応式 (C) に従って製造することができる。



(式中、R¹、R²及びArは、前記と同じである。)

反応式 (C) で示されるように、酢酸などの適当な溶媒中において、一般式 (I-1) で表される化合物と、それに対して若干過剰のアリールベンズアルデヒド (f) と、過剰の酢酸アンモニウムとを、50～100℃程度の温度で反応させることにより、一般式 (V-1) 及び一般式 (VI-1) で表されるベンゾフラノナフトオキサゾール骨格を有する化合物が得られる。

また、本発明の一般式 (VII) 及び (VIII) の化合物の製造方法としては、例えば

前記反応式 (C) において、一般式 (I-1) の代わりに、一般式 (II) で表される化合物を用いることによって製造することができる。

以下、本発明の色変換材料組成物について説明する。

本発明の色変換材料組成物は、(A) 前記一般式 (III) ~ (VIII) で表わされる複素多環系化合物のうちの少なくとも一種類からなる蛍光色素と、(B) バインダー材料を含むものである。

前記 (A) 成分の濃度は、特に制限はないが、色変換材料組成物の固形分の全重量に対し、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 5 重量%である。濃度が 0.1 重量%以上であれば光源から光を十分に吸収でき色変換でき、10 重量%以下であれば濃度消光により色変換効率が低下したり、高精細なパターンニングができなくなることがない。

(B) 成分のバインダー材料が光反応性樹脂であるとさらに好ましい。ここで、光反応性樹脂とは、光により硬化反応を示す樹脂のことをいい、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート等の重合性オリゴマー及び／又はモノマーを配合した樹脂やアシルスルホニル塩とエポキシ化合物を配合した樹脂等がある。

また、(B) 成分のバインダー材料は、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂であると好ましい。

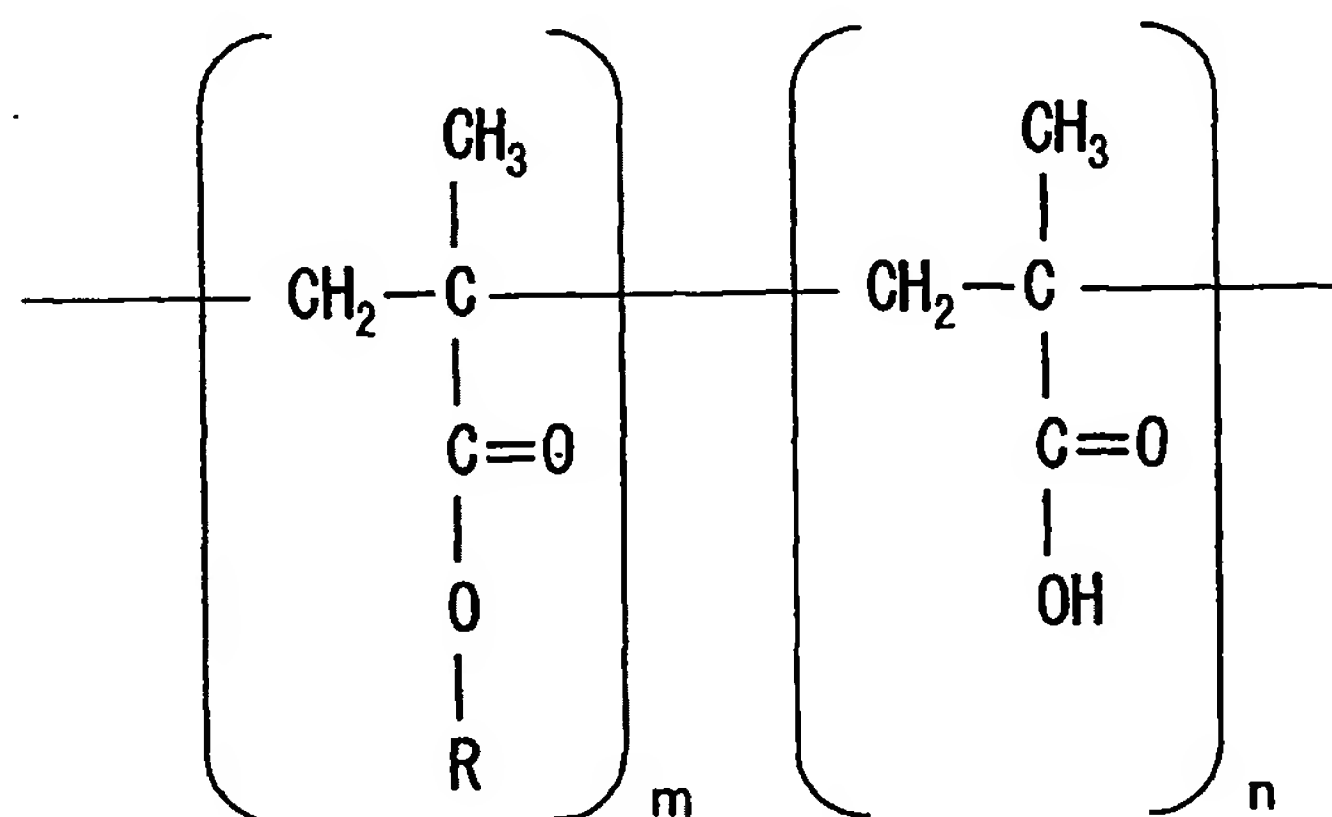
熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられ、特にエポキシ樹脂、ウレタン樹脂が透明性、色素の分散性が高く好ましい。

熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが挙げられ、特に(メタ)アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂が透明性、色素の分散性が高く好ましい。

本発明の色変換材料組成物は、さらにローダミン B、ローダミン 6 G などのローダミン系の蛍光色素を含んでいると好ましい。

また、本発明で使用する（Ｂ）バインダー材料は、（Ｃ）メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体と、（Ｄ）光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとを含むと好ましい。

前記（Ｃ）メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体は、以下に示す構造で表されるものである。



Rは、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基であり、例えば、ベンジル基、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ヒドキシエチル基等が挙げられ、Rとしては、溶解性、現像性及び膜質のバランスが取れていることから、メチル基、ベンジル基が好ましい。m及びnは、それぞれ1以上の整数である。この共重合体の分子量としては、Mw（重量平均分子量）＝5000～10万が好ましく、より好ましくは1万～5万である。Mwが5,000以上であれば色変換膜の強度が低下することがなく、10万以下であれば溶液粘度が過大になることがなく均一な色変換膜が形成される。

共重合比qは、 $q = m / (m + n) = 0.5 \sim 0.95$ が好ましく、より好ましくは0.7～0.9である。共重合比が0.5以上であれば、現像時に現像液

で膜が膨潤せずパターンニングの精度が低下することがなく、0.95以下であれば現像液への溶解性が小さくなりすぎず現像できない場合がない。

前記(D)光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとしては、水酸基を有するモノマーとして2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

前記(メタ)アクリレートの例として、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート及びグリセロール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

本発明において、(D)成分のモノマー及び／又はオリゴマーは、1種又は2種以上併用して使用することができる。これらのモノマーやオリゴマーは、本発明の色変換組成物組成物及び色変換膜の性質を損なわない範囲で使用でき、通常は、(C)メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体100重量部に対し、10～200重量部である。(D)成分の量が、200重量部以下であれば、プレキユア後のタック性に問題が生じることがない。

本発明の色変換材料組成物は、(A)及び(B)成分、もしくは(A)～(D)成分に加え、さらに(E)エポキシ基を有する化合物を含むことが好ましく、このような化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等を挙げることができる。これらの化合物を色変換材組成物に添加することで、色変換膜にした場合の膜強度が向上する。また、(D)成分の光重合の後に熱を加えることで、光架橋物と(E)エポキシ基を有

する化合物がさらに架橋し、膜の架橋密度を上げることができる。

(E) エポキシ基を有する化合物の含有量は、色変換材料組成物の全量に対し、好ましくは0.1～1.5重量%、より好ましくは0.5～7重量%である。1.5重量%以下であれば、色変換材料組成物の保存中にエポキシ基を有する化合物が重合せず溶液粘度が変動することがなく、0.1重量%以上であれば十分な効果が得られる。

本発明の色変換材料組成物には、必要に応じ光重合開始剤又は増感剤を添加してもよく、光重合開始剤や増感剤は、(D)成分の光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの光硬化反応に用いられるだけでなく、必要に応じて配合される他の光重合性化合物の重合開始剤としても用いられる。この光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、イオウ化合物、アントラキノン類、有機過酸化物及びチオール類等が好適に使用される。これらを具体的に例示すると、アセトフェノン類としてはアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-メチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等であり、ベンゾフェノン類としてはベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p、p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等であり、ベンゾインエーテル類としてはベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等であり、イオウ化合物としてはベンジルメチルケタール、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2,4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン等であり、アントラキノン類としては2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等であり、有機過酸化物としては、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキサイド等であり、チオール類としては2

ーメルカプトベンゾオキサゾールや2ーメルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。これらの光重合開始剤や増感剤は、その1種のみを単独で利用できるが、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

また、それ自体では光重合開始剤や増感剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせて使用すると光重合開始剤や増感剤の能力を増大させ得る化合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミンなどの第3級アミンを挙げることができる。

これらの光重合開始剤や増感剤の好ましい使用量は、(D)成分100重量部に対して、0～10重量部である。使用量が10重量部以下であれば、光が内部に達し易く、未硬化部が生じず、基板と樹脂との密着性が良好で、色素の蛍光性が低下することがない。

また、本発明の色変換材料組成物には、蛍光色素の蛍光収率を向上させるため、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂のオリゴマー又はポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルヒドリン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂又はベンゾグアナミン樹脂等の透明樹脂を添加することができ、特にメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。これらの樹脂は、色変換材料組成物及び色変換膜の性質を損なわない範囲で使用でき、好ましい使用量は、(C)成分のメタクリル酸エステルーメタクリル酸共重合体100重量部に対して、200重量部以下であり、さらに好ましくは100重量部以下である。使用量が200重量部以下であればプレキユア後のタック性に問題を生じるおそれがない。

本発明の色変換材料組成物には、さらに必要に応じて硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、充填剤、溶剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えば、過安息香酸誘導体、過酢酸、ベンゾフ

ェノン類等があり、熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、トープチルカテコール、フェノチアジン等があり、可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等があり、充填剤としては、例えば、グラスファイバー、シリカ、マイカ、アルミナ等があり、消泡剤やレベリング剤として、例えば、シリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が好適に使用される。

以下、本発明の色変換膜について説明する。

本発明の色変換膜は、前記本発明の色変換材料組成物からなるものであり、前記色変換材料組成物を用いてこれをフィルム化したり、あるいは基板上に塗布等の手段を用いて形成すればよく、特に、フォトリソグラフィ法を用いると所望のパターンを有する色変換膜を精度よく形成できる。

また、色変換膜の製造方法に応じて、色変換材料組成物に用いる各種成分を溶剤に溶解させる際の溶剤としては、ケトン類、エステル類又はラクトン類等が好ましい。ケトン類としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等が挙げられ、エステル類としては2-アセトキシ-1-エトキシプロパン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ又はセロソルブアセテート等が挙げられ、ラクトン類としてはγ-ブチロラクトン等が挙げられる。

本発明の色変換膜をフォトリソグラフィ法で製造するには、通常、まず前記感光性色変換材料組成物を溶液にして基板表面に塗布し、ついでプレキュアにより溶媒を乾燥（プリベーク）させた後、このようにして得られた皮膜の上にフォトマスクをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、さらに弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出させる現像を行なってパターンを形成し、さらに後乾燥としてポストベークを行なう。

色変換材料組成物の溶液を塗布する基板としては、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であって、平滑な基板が好ましい。具体的にはガ

ラス基板やポリマー板が使用される。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス又は石英等が好適に使用できる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド又はポリスルホン等が挙げられる。本発明の色変換料組成物の溶液を基板に塗布する方法としては、公知の溶液浸漬法、スプレー法その他、ローラーコーター機、ランドコーター機やスピナー機を用いる方法など何れの方法も使用できる。これらの方法により、所望の厚さに塗布した後、溶剤を除去する（プリベーク）ことにより、被膜が形成される。

このプリベークはオーブン、ホットプレート等により加熱することにより行なわれる。プリベークにおける加熱温度及び加熱時間は使用する溶剤に応じて適宜選択され、例えば、80～150℃の温度で1～30分間行なわれる。また、プリベーク後に行なわれる露光は、露光機により行なわれ、フォトマスクを介して露光することによりパターンに対応した部分のレジストのみを感光させる。露光機及び露光照射条件は適宜選択することができ、照射する光としては、例えば、可視光線、紫外線、X線及び電子線などが使用できる。照射量は、特に限定されないが、例えば、1～3000 mJ/cm²の範囲で選択される。

露光後のアルカリ現像は、露光されない部分のレジストを除去する目的で行なわれ、この現像によって所望のパターンが形成される。このアルカリ現像に適した現像液としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩の水溶液などが使用できる。特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩を1～3重量%含有する弱アルカリ水溶液を用いて10～50℃、好ましくは20～40℃の温度で現像するのがよく、市販の現像機や超音波洗浄機などを用いて微細な画像を精密に形成することができる。

このようにして現像した後、80～220℃、10～120分の条件で熱処理（ポストベーク）が行なわれる。このポストベークは、パターンニングされた色変

換膜と基板との密着性を高めるために行なわれる。これはプリベークと同様に、オープン、ホットプレート等により加熱することにより行なわれる。

なお、バインダー材料が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂である場合には露光工程は不要である。熱硬化性樹脂はプリベーク後に熱処理（ポストベーク）を行うことにより膜が硬化する。

本発明の色変換膜の膜厚は、入射光を所望の波長に変換するのに必要な膜厚を適宜選ぶ必要があり、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚である。

また、本発明の色変換膜は、所望の波長を得るためにカラーフィルタを併設し、色純度を調整することができる。カラーフィルタとしては、例えば、ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料等を単独及びこれらの2種以上の混合物からなる色素、又は色素をバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固体状態のものを好適に使用することができる。

本発明の色変換膜を、実際に用いる場合の構成の例を以下に示す。

- (1) 光源／色変換膜
- (2) 光源／基板／色変換膜
- (3) 光源／色変換膜／基板
- (4) 光源／透光性基板／色変換膜／基板
- (5) 光源／色変換膜／カラーフィルタ
- (6) 光源／基板／色変換膜／カラーフィルタ
- (7) 光源／色変換膜／基板／カラーフィルタ
- (8) 光源／基板／色変換膜／基板／カラーフィルタ
- (9) 光源／基板／色変換膜／カラーフィルタ／基板

(10) 光源／色変換膜／カラーフィルタ／基板

等である。

以上の構成を用いる際に、各構成要素は順次積層しても良いし、また貼り合わせを行っても良い。この色変換膜の積層の手順は特に制限はなく、どちらからでもよく、左から右に作製しても良いし、右から左に作製しても構わない。

本発明の色変換膜は、光源の光を吸収し、より長波長の光を発光すると好ましく、前記光源としては、有機EL素子、LED（発光ダイオード）、冷陰極管、無機EL素子、蛍光灯又は白熱灯等が用いられ、色素を劣化させる紫外光の発生が少ない有機EL素子やLED素子が特に好ましい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら制限されるものではない。

また、以下の実施例において行う色変換膜の各種評価は、以下のようにして行った。

(1) 色変換性能の評価

色変換膜と有機EL素子を組み合わせてカラー化有機EL素子を構成する場合の具体例を図1に示す。同図に示すように、カラー化有機EL素子は、光取り出し側から見て、ガラス基板1、色変換膜2、陽極3、有機EL発光層4、陰極5からなる。そして、有機EL発光層4は、水分及び酸素の存在下で劣化しやすいため、色変換膜を含む素子部分全てを覆うように陰極5側から対向ガラス基板を用いて封止されている。

このような構成のカラー化有機EL素子では、個々の素子の性能にばらつきがあること及び励起光である有機EL発光自体が半減寿命を有するため、色変換膜自体の蛍光性能、耐久性のみを区別して評価することが困難である。

そこで、図2に示すように、透明ガラス板に色変換膜を形成した試験片を作製し、別途作製した440～470nmの範囲で色変換膜に用いた色素に合わせて

適宜選択したピーク波長を有する青色有機EL素子を重ね合わせて青色光を照射して色変換膜及びカラーフィルタを通して得られる透過光のスペクトルを、分光輝度計（ミノルタ製CS-1000）を用いて2度視野で測定した。

そして、青色有機EL素子の発光スペクトルと比較し、下記のようにして色変換膜の相対蛍光強度を定義した。

色変換効率＝（色変換膜及びカラーフィルタを通して得られる透過光の輝度）／（EL素子の輝度）

また、測定したスペクトルから色座標を求めた。

このようにして同一の有機EL素子を用いることにより、色変換膜の性能を互いに比較できる。

（２）色変換膜への励起光連続照射試験（色素保持率の評価）

有機EL素子は発光強度の半減寿命を有するため一定強度を有する励起光源として波長470nmにピークを有する青色EL素子を用い、図3に示すように、窒素置換可能なチャンバー内に励起光源と、光源に接するように色変換膜（（１）で作製した試験片）を配置し、これらを乾燥窒素雰囲気下に置き、青色EL素子を400nitで1000時間連続点灯した。

青色光照射前後の試験片の色素の吸光度（比較例の場合はクマリン6に由来する吸光度）を比較することにより色素保持率を算出した。

合成実施例1 化合物（I-a）の合成

乳鉢に、1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム1.0g（3.84ミリモル）とCuCl₂ 0.26g（1.92ミリモル）入れ、少量の酢酸水溶液に溶解させた。次いで、これにm-（ジブチルアミノ）フェノール0.85g（3.84ミリモル）を少量の酢酸水溶液に溶解して加え、乳鉢中で擦り合わせた。数日間放置して反応させたのち、水を加えて析出物をろ過し、減圧乾燥した。

この析出物をジクロロメタンで抽出したのち、抽出液中のジクロロメタンを濃

縮し、残液をシリカゲルカラム（展開溶媒：ジクロロメタン／酢酸エチル容量比 6／1）に付して分離精製することにより、目的の化合物（I-a）である紫色粉末状結晶 586 mg（収率 40.9%）を得た。

この化合物の分析結果を以下に示す。

（1）融点：149～153℃

（2） $^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 ）： δ （ppm）1.00（6H, t）、1.37–1.50（4H, m）、1.62–1.74（4H, m）、3.34（4H, t）、6.65（1H, s）6.80（1H, dd）7.43（1H, dt）、7.65（1H, dt）、7.88（1H, d）、7.93（1H, d）、8.11（1H, d）

（3）赤外吸収スペクトル（IR；KBr）： 1618 cm^{-1}

（4）元素分析値

| | C | H | N |
|--------|-------|------|------|
| 実測値（%） | 76.91 | 6.83 | 3.76 |
| 計算値（%） | 76.77 | 6.71 | 3.73 |

（5）光吸収及び蛍光特性（測定溶媒：1,4-ジオキサン）

光吸収特性； λ_{max} （ $\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）：

410 nm（7800）、533 nm（10800）

蛍光特性：蛍光性なし

合成実施例2 化合物（V-a）及び（VI-a）の合成

化合物（I-a）0.8 g（2.13ミリモル）とp-シアノベンズアルデヒド0.42 g（3.16ミリモル）を酢酸60ミリリットルに溶解させ、これに酢酸アンモニウム2.63 g（34.1ミリモル）を加えて、90℃で2時間反応させた。反応終了後、水を加え、更にジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム（展開溶媒：キシレン／酢酸容量比 20／1）に付して分離精製した。

化合物(V-a)である橙色粉末状結晶521mg(収率50.2%)と、化合物(VI-a)である黄色粉末状結晶266mg(収率25.7%)を得た。

化合物(V-a)及び化合物(VI-a)の分析結果を以下に示す。

〈化合物(V-a)〉

(1) 融点: 203~204℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.00 (6H, t)、1.37-1.50 (4H, m)、1.62-1.74 (4H, m)、3.34 (4H, t)、6.85 (1H, dd)、6.95 (1H, ds)、7.66 (2H, m)、7.81 (2H, d)、8.15 (1H, d)、8.41 (2H, d)、8.60 (1H, d)、8.64 (1H, d)、

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): 1507、1632、2226 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 78.58 | 5.75 | 8.70 |
| 計算値 (%) | 78.83 | 6.00 | 8.62 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1,4-ジオキサン)

光吸収特性: λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

362nm (14000)、420nm (28900)

蛍光特性: λ_{em} : 526nm

〈化合物(VI-a)〉

(1) 融点: 227~229℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.01 (6H, t)、1.39-1.49 (4H, m)、1.62-1.72 (4H, m)、3.42 (4H, t)、6.85 (1H, d)、7.00 (1H, ds)、7.65 (1H, t)、7.71 (1H, t)、7.85 (2H, d)、8.13 (1H, d)、

8.40 (1H, d)、8.48 (2H, d)、8.65 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr) : 1505、1633、2228 cm^{-1}

(4) 元素分析値

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 78.83 | 5.90 | 8.63 |
| 計算値 (%) | 78.83 | 6.00 | 8.62 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) :

366 nm (26800)、418 nm (4500)

蛍光特性; λ_{em} : 553 nm

合成実施例3 化合物(V-b)及び化合物(VI-b)の合成

化合物(I-a) 0.8 g (2.13ミリモル)と9-アントラアルデヒド 1.10 g (5.33ミリモル)を酢酸150ミリリットルに溶解させ、これに酢酸アンモニウム 8.21 g (0.107モル)を加えて、80℃で2時間反応させた。反応終了後、水を加え、更にジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: キシレン/酢酸容量比 20/1) に付して分離精製した。

化合物(V-b)である赤色結晶 823 mg (収率 30.6%)と、化合物(VI-b)である橙色結晶 585 mg (収率 21.7%)を得た。

化合物(V-b)及び化合物(VI-b)の分析結果を以下に示す。

〈化合物(V-b)〉

(1) 融点: 112~114℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) : δ (ppm) 1.00 (6H, t)、1.42-1.51 (4H, m)、1.67-1.75 (4H, m)、3.51 (4H, q)、7.03 (1H, dd)、7.09 (1H, d)、7.63-7

. 67 (4H, m)、7.78–7.87 (2H, m)、8.27–8.30 (4H, m)、8.40 (1H, d)、8.76 (1H, d)、8.86 (1H, d)、8.95 (1H, s)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr) : 1506、1632 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 83.36 | 6.14 | 5.02 |
| 計算値 (%) | 83.24 | 6.09 | 4.98 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

373 nm (26800)、420 nm (14400)

蛍光特性: λ_{em} ; 569 nm

〈化合物VI-b〉

(1) 融点: 175~176°C

(2) ^1H -NMR (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.02 (6H, t)、1.43–1.55 (4H, m)、1.69–1.77 (4H, m)、3.52 (4H, q)、7.02 (1H, dd)、7.14 (1H, d)、7.63–7.67 (4H, m)、7.72–7.76 (1H, m)、7.83–7.87 (1H, m)、8.25–8.30 (4H, m)、8.38 (1H, d)、8.44 (1H, d)、8.87 (1H, d)、8.96 (1H, s)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr) : 1507、1634 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 83.48 | 6.23 | 5.16 |
| 計算値 (%) | 83.24 | 6.09 | 4.98 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性； λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) :

373 nm (26400)

蛍光特性； λ_{em} : 570 nm

合成実施例4 化合物(V-c)及び(VI-c)の合成

化合物(I-a) 0.8 g (2.13ミリモル)と1-ピレンカルバルデヒド 0.98 g (4.26ミリモル)を酢酸150ミリリットルに溶解させ、これに酢酸アンモニウム6.57 g (85ミリモル)を加えて、80℃で1.5時間反応させた。反応終了後、水を加え、更にジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム(展開溶媒:キシレン/酢酸容量比20/1)に付して分離精製した。

化合物(V-c)である橙色結晶1.117 g (収率49.4%)と化合物(VI-c)である黄色結晶0.82 g (収率36.2%)を得た。

化合物(V-c)及び(VI-c)の分析結果を以下に示す。

〈化合物(V-c)〉

(1) 融点: 222~224℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.04 (6H, t)、1.45-1.54 (4H, m)、1.70-1.78 (4H, m)、3.53 (4H, q)、7.02 (1H, dd)、7.12 (1H, d)、7.82-7.84 (2H, m)、8.19 (1H, t)、8.29-8.38 (3H, m)、8.42-8.47 (2H, m)、8.51-8.55 (2H, m)、8.80-8.82 (1H, m)、8.84-8.87 (1H, m)、9.11 (1H, d)、10.15 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): 1506、1635 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 83.88 | 5.86 | 4.72 |

計算値 (%) 83.93 5.84 4.77

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

362 nm (24800)、397 nm (28800)、
436 nm (33600)

蛍光特性; λ_{em} : 538 nm

<化合物 (VI-c)>

(1) 融点: 225~227℃

(2) 1H -NMR (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.04 (6H, t)、
1.48-1.53 (4H, m)、1.71-1.79 (4H, m)、3.53
(4H, q)、7.01 (1H, dd)、7.18 (1H, d)、7.78-7
.87 (2H, m)、8.20 (1H, t)、8.31-8.39 (3H, m)
、8.43-8.49 (2H, m)、8.53-8.57 (2H, m)、8.6
4-8.67 (1H, m)、8.83 (1H, d)、9.21 (1H, d)、1
0.18 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): 1500、1635 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 83.76 | 5.99 | 4.65 |
| 計算値 (%) | 83.93 | 5.84 | 4.77 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

377 nm (48800)、395 nm (36400)

蛍光特性; λ_{em} : 551 nm

合成実施例5 化合物 (III-a) 及び (IV-a) の合成

4-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]-1, 2-ナフトキノン 2.00 g

(5.54ミリモル)とp-エトキシベンズアルデヒド0.83g(5.54ミリモル)及び酢酸アンモニウム6.82g(88.4ミリモル)を酢酸59ミリリットルに溶解させ、80℃で110分間還流攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、塩化メチレンを加えて有機物を抽出した。塩化メチレン層を水洗後、減圧乾固し、シリカゲルカラム(展開溶媒;ジクロロメタン/酢酸エチル容量比10/1)に付して分離精製した。

化合物(III-a)1.15g(収率42.3%)と、化合物(IV-a)0.75g(収率27.5%)を得た。

〈化合物(III-a)〉

(1) 融点: -

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.00 (6H, t)、1.40 (4H, m)、1.47 (3H, t)、1.66 (4H, m)、3.35 (4H, t)、4.12 (2H, q)、6.79 (2H, d)、7.03 (2H, d)、7.39 (2H, d)、7.46 (1H, t)、7.64 (1H, t)、7.65 (1H, s)、8.13 (1H, d)、8.27 (2H, d)、8.62 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): -

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 80.67 | 7.16 | 6.57 |
| 計算値 (%) | 80.45 | 7.37 | 6.50 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1,4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

337nm、446nm

蛍光特性; λ_{em} : 512nm

〈化合物(IV-a)〉

(1) 融点：－

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d^6) : δ (ppm) 1.00 (6H, t)、1.40 (4H, m)、1.46 (3H, m)、1.66 (4H, m)、3.35 (4H, t)、4.14 (2H, q)、6.77 (2H, d)、7.05 (2H, d)、7.38 (2H, d)、7.45 (1H, t)、7.64 (1H, t)、7.77 (1H, s)、8.13 (1H, d)、8.28 (2H, d)、8.33 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr) :－

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 80.63 | 7.02 | 6.72 |
| 計算値 (%) | 80.45 | 7.37 | 6.50 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒：1, 4-ジオキサン)

光吸収特性； λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) :

351 nm、437 nm

蛍光特性； λ_{em} : 540 nm

合成実施例 6 化合物 (III-b) 及び (IV-b) の合成

4-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]-1, 2-ナフトキノン 2.00 g (5.54 ミリモル) と 3, 4-ジフルオロベンズアルデヒド 0.78 g (5.54 ミリモル) 及び酢酸アンモニウム 6.82 g (88.4 ミリモル) を酢酸 59 ミリリットルに溶解させ、80℃で2.5時間還流撹拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、塩化メチレンを加えて有機物を抽出した。塩化メチレン層を水洗後、減圧乾固し、シリカゲルカラム (展開溶媒；ジクロロメタン/酢酸エチル容量比 10/1) に付して分離精製した。

化合物 (III-b) 0.29 g (収率 10.8%) と、化合物 (IV-b) 0.19 g (収率 7.2%) を得た。

〈化合物 (III-b)〉

(1) 融点: -

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.00 (6H, t)、
1.43 (4H, m)、1.66 (4H, m)、3.36 (4H, t)、6.77 (2H, d)、
7.32 (1H, m)、7.37 (2H, d)、7.49 (1H, t)、7.65 (1H, s)、
7.67 (1H, t)、8.08 (1H, m)、8.16 (2H, m)、8.60 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): -

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 76.89 | 6.37 | 5.91 |
| 計算値 (%) | 76.67 | 6.43 | 5.77 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

303 nm、353 nm

蛍光特性; λ_{em} : 454 nm

〈化合物 (IV-b)〉

(1) 融点: -

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ (ppm) 1.00 (6H, t)、
1.42 (4H, m)、1.66 (4H, m)、3.36 (4H, m)、6.78 (2H, d)、
7.36 (3H, d)、7.49 (1H, t)、7.65 (1H, t)、7.77 (1H, s)、
8.17 (3H, m)、8.39 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr): -

(4) 元素分析

| C | H | N |
|---|---|---|
|---|---|---|

実測値 (%) 77.01 6.24 5.83

計算値 (%) 76.67 6.43 5.77

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

345 nm (16000)、-

蛍光特性; λ_{em} : 466 nm

合成実施例7 化合物(III-c)及び(IV-c)の合成

4-[4-(ジエチルアミノ)フェニル]-1,2-ナフトキノン 3.0 g (9.82ミリモル)と1-ピレンカルバルデヒド 2.26 g (9.82ミリモル)を酢酸150ミリリットルに溶解させ、これに酢酸アンモニウム 15.14 g (0.196モル)を加えて80℃で1.5時間加熱還流で反応させた。反応終了後、水を加え、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒; キシレン/酢酸容量比20/1) に付して分離精製した。

化合物(III-c)である橙色結晶 0.253 g (収率4.9%)と、化合物(IV-c)である黄色結晶 0.977 g (収率19.2%)を得た。

化合物(III-c)及び化合物(IV-c)の分析結果を以下に示す。

<化合物(III-c)>

(1) 融点: 187~189℃

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.27 (6H, t)、3.48 (4H, q)、6.85 (2H, d)、7.46 (2H, d)、7.52-7.55 (1H, m)、7.72-7.76 (1H, m)、7.80 (1H, s)、8.09 (1H, t)、8.13-8.20 (3H, m)、8.26-8.39 (4H, m)、8.84 (1H, d)、8.98 (1H, d)、10.00 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr); 1522、1609 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 86.13 | 5.26 | 5.45 |
| 計測値 (%) | 86.02 | 5.46 | 5.42 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

278 nm (36700)、404 nm (41500)

蛍光特性; λ_{em} : 518 nm

<化合物 (IV-c)>

(1) 融点: 211~223°C

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.27 (6H, t)、3.47 (4H, q)、6.68 (2H, d)、7.45 (2H, d)、7.49–7.54 (1H, m)、7.67–7.71 (1H, m)、7.95 (1H, s)、8.08 (1H, t)、8.13–8.21 (3H, m)、8.26–8.37 (4H, m)、8.48 (1H, d)、9.02 (1H, d)、9.87 (1H, d)

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr); 1521、1609 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 86.59 | 5.37 | 5.52 |
| 計測値 (%) | 86.02 | 5.46 | 5.42 |

(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1, 4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

273 nm (39200)、395 nm (33300)

蛍光特性; λ_{em} : 520 nm

合成実施例 8 化合物 (IV-d) の合成

合成実施例 7 において、1-ピレンカルバルデヒドの代わりに 9-アントラアルデヒド (9.82 ミリモル) を用いた以外は、合成実施例 7 と同様な操作を行い、化合物 (IV-d) を得た。

化合物 (IV-d) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点: 178 ~ 180 °C

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) : δ (ppm) 1.23 (6H, t)、3.50 (4H)、6.90 (2H, d)、7.42 (2H, d)、7.57-7.64 (5H, m)、7.69-7.73 (1H, m)、7.89 (1H, s)、8.13-8.18 (3H, m)、8.22-8.26 (2H, m)、8.32-8.34 (1H, m)、8.91 (1H, s)、

(3) 赤外吸収スペクトル (IR; KBr) ; 1521、1609 cm^{-1}

(4) 元素分析

| | C | H | N |
|---------|-------|------|------|
| 実測値 (%) | 85.34 | 5.73 | 5.69 |
| 計測値 (%) | 85.60 | 5.77 | 5.85 |

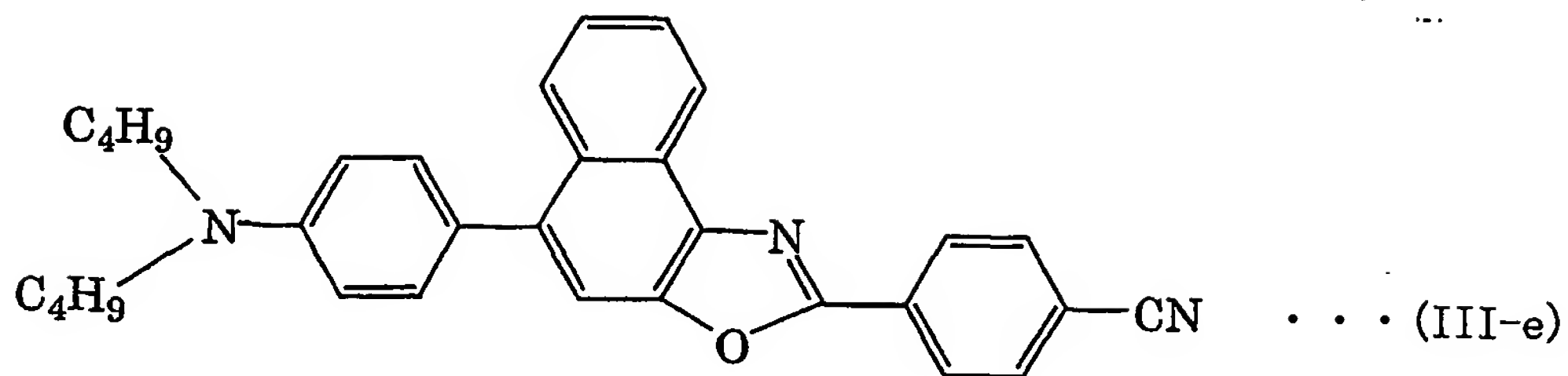
(5) 光吸収及び蛍光特性 (測定溶媒: 1,4-ジオキサン)

光吸収特性; λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) :

333 nm (12800)、350 nm (12900)、
371 nm (12800)、386 nm (12800)

蛍光特性; λ_{em} : 547 nm

なお、下記の化合物 (III-e)



の光吸収及び蛍光特性(測定溶媒；1，4－ジオキサン)を示す。

<化合物(III-e)>

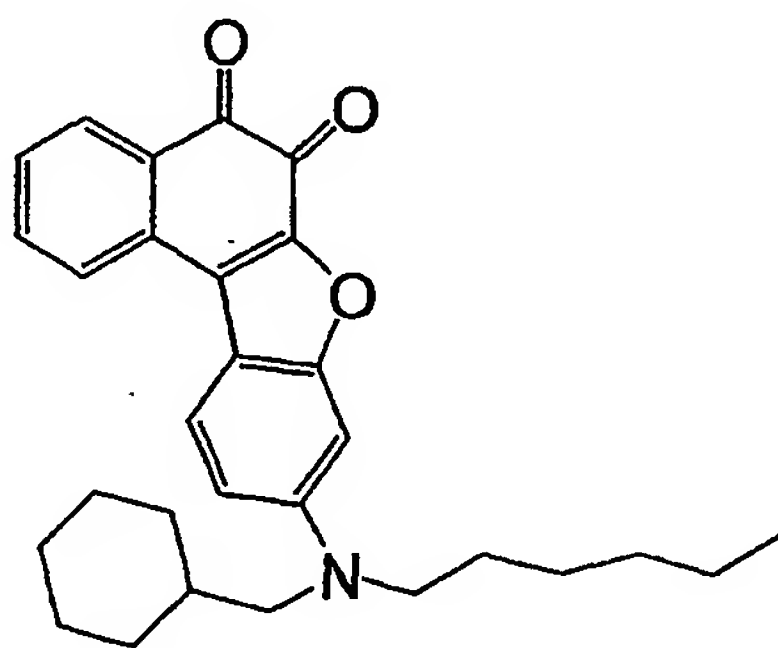
光吸収特性； λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) :

385 nm (21800)

蛍光特性； λ_{em} : 513 nm

合成実施例9 化合物(I-d)の合成

下記化合物(I-d) (9-(Cyclohexylmethyl-hexyl-amino)benzo[b]naphtho[1,2-d]furan-5,6-dione) を以下のようにして合成した。



(I-d)

1, 2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム塩 (1.0g, 3.84×10^{-3} モル) と 3-(シクロヘキシルメチル-ヘキシル-アミノ)-フェノール (1.11g, 3.84×10^{-3} モル) と CuCl_2 (0.52g, 3.84×10^{-3} モル) を酢酸15ミリリットルに溶解させ、40℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、水を加え、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒; ジクロロメタン/酢酸エチル=20/1) に付して分離精製し、化合物 (I-d) の緑色粉末状結晶0.135g (収率8%) を得た。

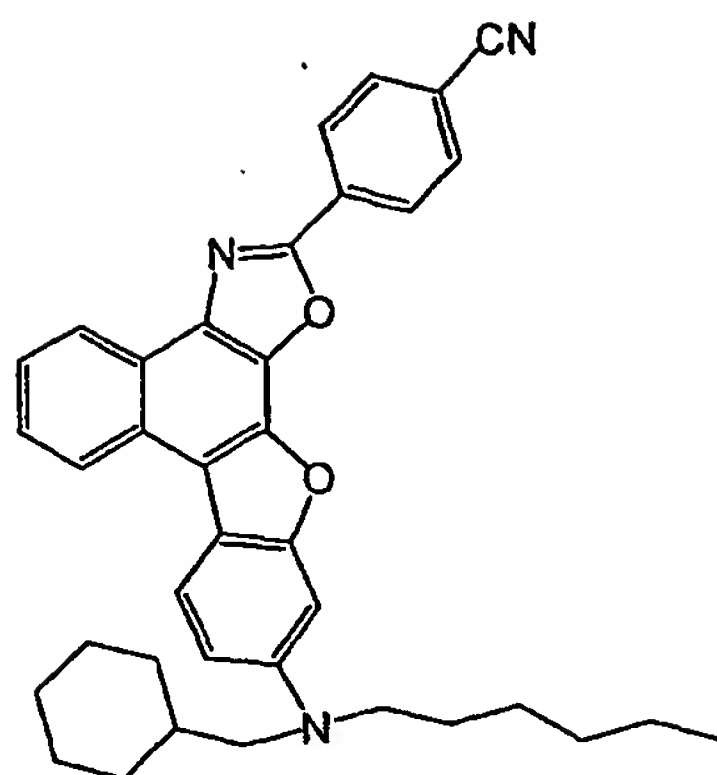
化合物 (I-d) ($M_w = 433.25$) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点: -

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) : δ (ppm) 0.89-0.94 (5 H, m)、1.34-1.40 (11 H, m)、1.66-1.83 (6 H, m)、3.34 (2 H, d)、3.57 (2 H, t)、6.84 (1 H, d)、7.07 (1 H, dd)、7.55 (1 H, td)、7.78 (1 H, td)、8.04 (1 H, dd)、8.14 (1 H, d)、8.23 (1 H, d)

合成実施例 10 化合物 (V-d) の合成

下記化合物 (V-d) [一般式 (V) で、 R^1 =ヘキシル基、 R^2 =シクロヘキシルメチル基、 $X=O$ 、 $Y=O$ 、 Ar =ベンゼン環、 Ar の置換基=CN] を以下のようにして合成した。



(V-d)

前記化合物 (I-d) (9-(Cyclohexylmethyl-hexyl-amino)benzo[b]naphtho[1,2-d]furan-5,6-dione) (0.135g, 3.04×10^{-4} モル) と p-シアノベンズアルデヒド (0.048g, 3.66×10^{-4} モル) を酢酸20ミリリットルに溶解させ、これに酢酸アンモニウム (0.375g, 4.86×10^{-3} モル) を加え90℃で10時間反応させた。反応終了後、水を加え、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒; ジクロロメタン) に付して分離精製し、化合物 (V-d) の黄色結晶0.04g (収率23.5%) を得た。

化合物 (V-d) ($M_w = 533.31$) の分析結果を以下に示す。

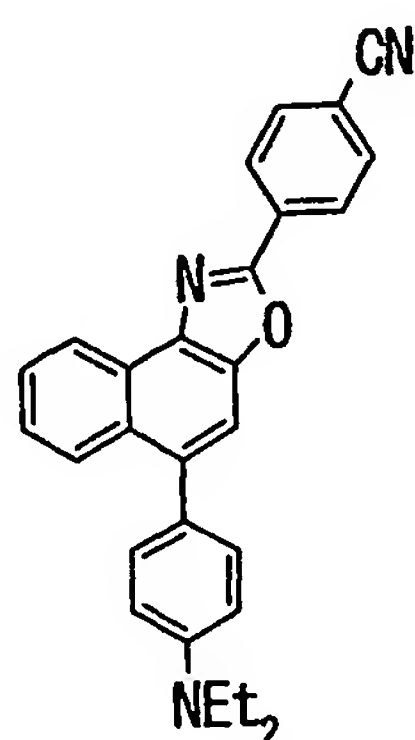
(1) 融点: -

(2) $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) : δ (ppm) 0.89-0.96 (5H, m)、1.29-1.48 (11H, m)、1.61-1.89 (6H, m)、3.36 (2H, d)、3.54 (2H, t)、7.01 (1H, dd)、7.07 (1H, d)、7.65-7.68 (1H, m)、7.74-7.81 (1H, m)、8.06-8.08 (2H, m)、8.32 (1H, d)、8.52-8.54 (2H, m)、8.65 (1H, d)、8.76 (1H, d)

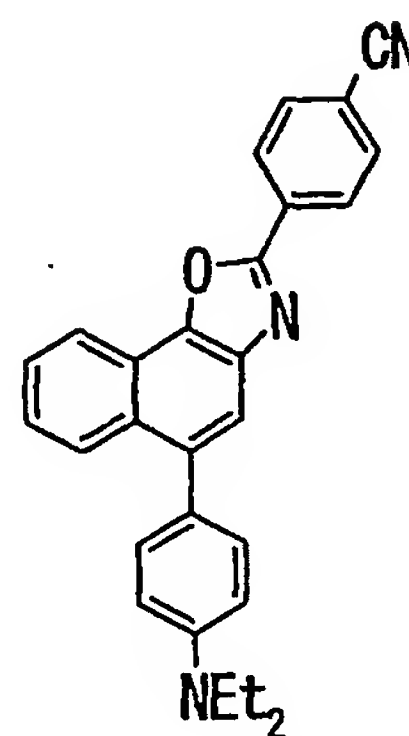
合成実施例 11

フェニルナフトオキサゾール蛍光性色素 [化合物1; 一般式(III) で $R^1 = R^2 =$

エチル基、Y= O, Ar= ベンゼン環, Ar の置換基 =CN]、[化合物 2 ; 一般式(IV)でR¹=R²=エチル基、Y= O, Ar= ベンゼン環, Ar の置換基=CN] の合成



化合物 1



化合物 2

4-[4-(ジエチルアミノ)フェニル]-1,2-ナフトキノン(2.00 g, 5.54 mmol) と p-シアノベンズアルデヒド (0.73 g, 5.54 mmol) 及び酢酸アンモニウム (6.82 g, 88.4 mmol) を酢酸 59 ml に溶解させ、80℃で110 分還流撹拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、塩化メチレンを加え有機物を抽出した。塩化メチレン層を水洗後、減圧乾固し、シリカゲルカラム(展開溶媒; ジクロロメタン : 酢酸エチル = 10 : 1) を展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーより分離精製し、粉末状結晶の化合物 1 (0.82g, 収率35.7%) 及び化合物 2 (0.59g, 収率25.4%) を得た。

合成実施例 1 2

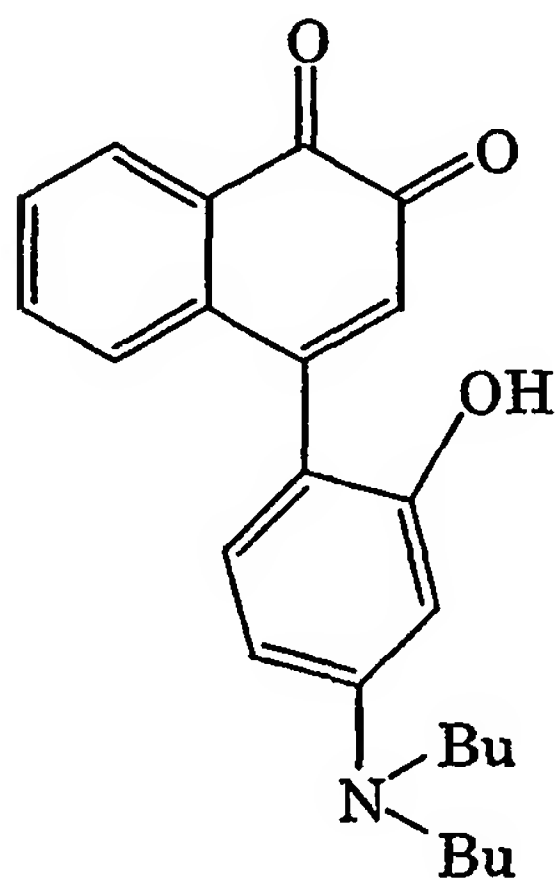
(1) 4-[4-(ジブチルアミノ)-2-ヒドロキシフェニル]-1,2-ナフトキノン(中間体 1) の合成

1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム塩 (1.0g、3.84mmol) と N,N-ジブチル-3-アミノフェノール (1.28g、4.01mmol) と NiCl₂ (0.5g、3.84mmol) をジメチルホルムアミド (DMF) 45ml に溶解させ、50℃で 3 時間加熱撹拌した。反応終了後 300ml のイオン交換水に注ぎ、析出物を濾取した。濾物から生成物を塩化メチ

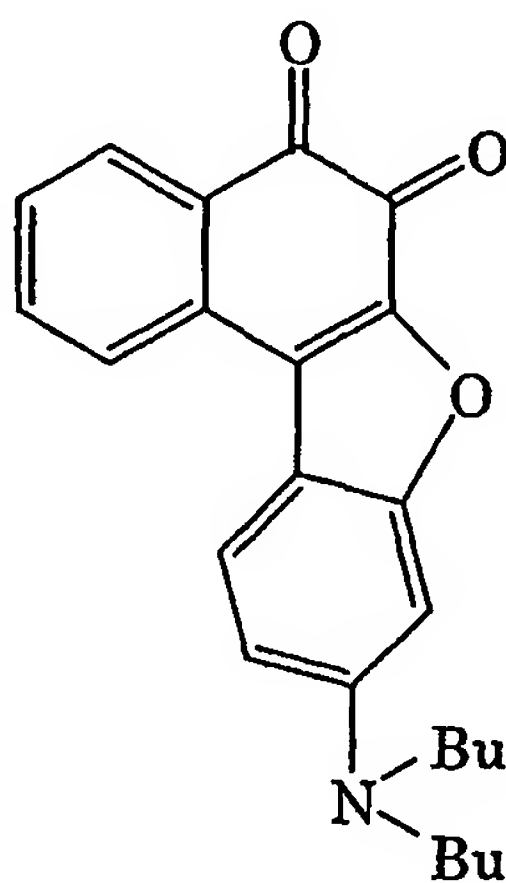
レンで抽出し、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム（展開溶媒：ジクロロメタン／酢酸エチル＝20／1）に付して分離精製した。4-[4-(ジブチルアミノ)-2-ヒドロキシフェニル]-1,2-ナフトキノン（中間体1）である青色粉末状結晶0.77g（収率53.1%）を得た。

（2）化合物6及び化合物7の合成

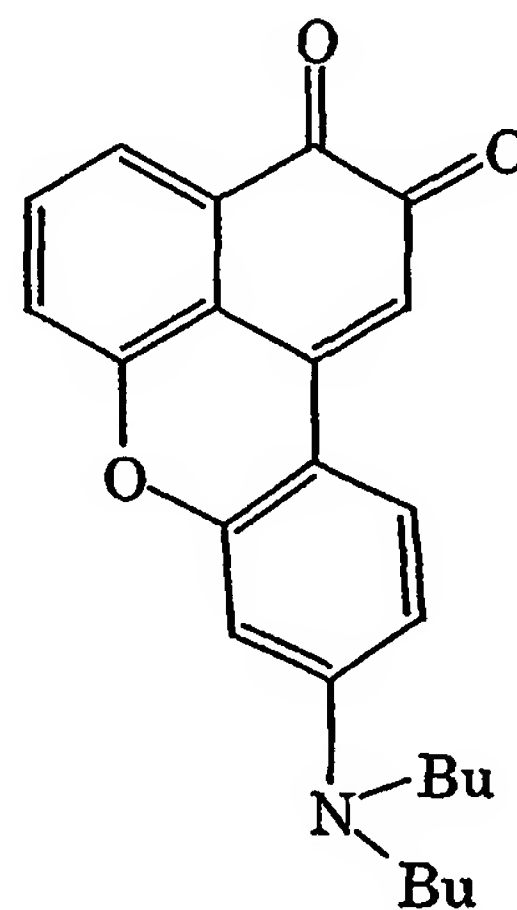
中間体1（2.07g、5.49mmol）と無水酢酸銅（995mg、5.49mmol）をジメチルスルフォキシド（DMSO）60mlに溶解させ、100℃で11時間加熱攪拌した。反応終了後、反応物を蒸留水400mlに注ぎ、析出物を濾取し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ジクロロメタン／酢酸エチル＝10／1）に付して分離精製した。化合物6の紫色粉末状結晶0.22g（収率10.4%）と化合物7の青色粉末状結晶1.27g（収率61.7%）を得た。



中間体1



化合物6



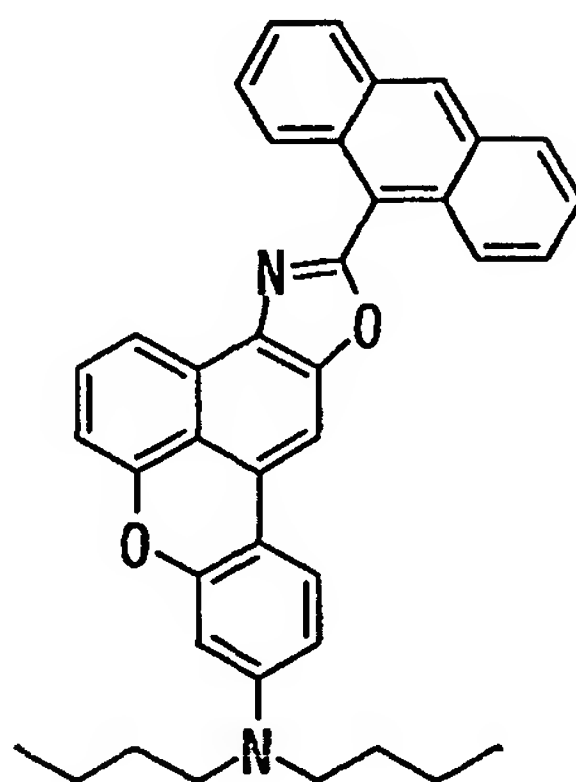
化合物7

合成実施例13

化合物8 [一般式(VII)で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =アントラセン環]の合成

化合物7（1.5g、4.00mmol）と9-アントラアルデヒド（0.98g、4.79mmol）を酢

酸120ml に溶解させ、これに酢酸アンモニウム(4.93g、64.0mmol)を加え105℃で15時間反応させた。反応終了後、水を加え、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し、水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム(展開溶媒:ジクロロメタン)に付して分離精製した。化合物8の赤色結晶0.91g(収率46.7%)を得た。

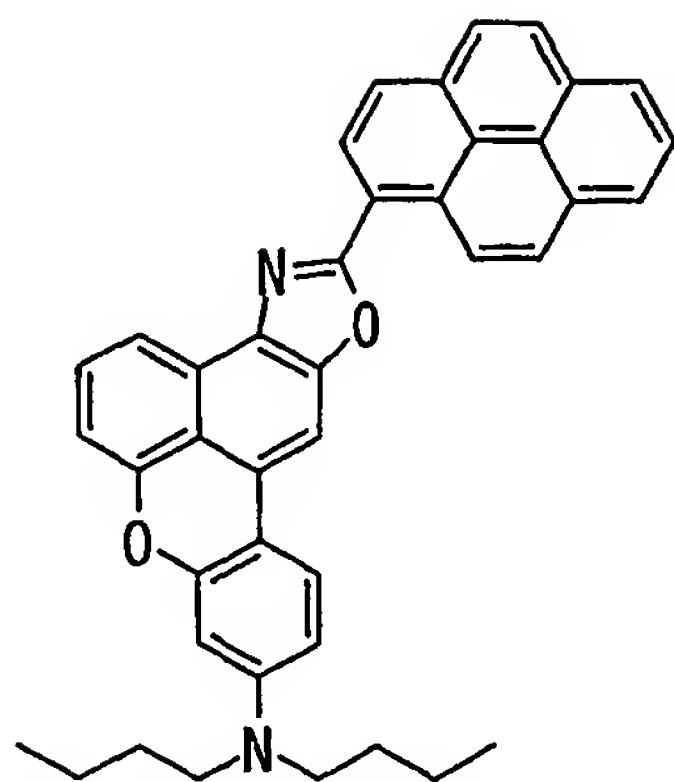


化合物 8

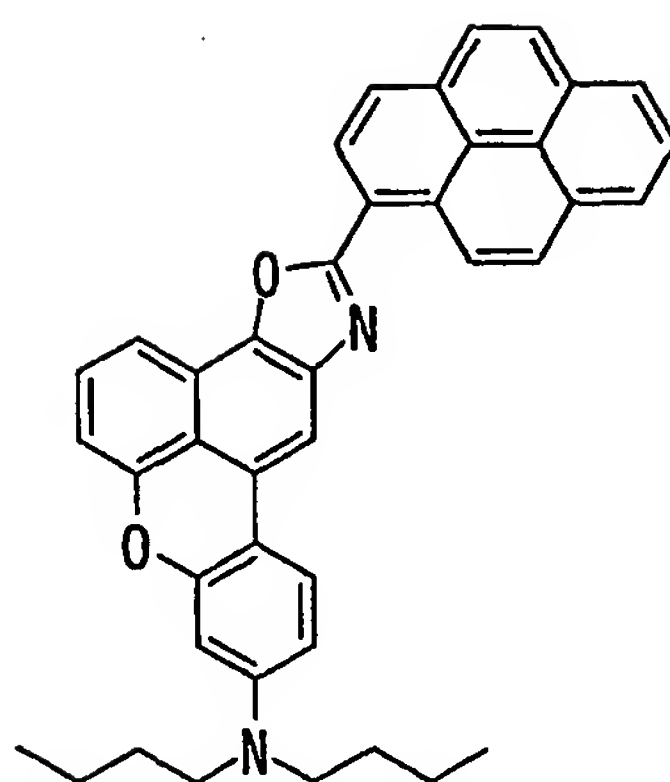
合成実施例 14

化合物9[一般式(VII)で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ピレン環]及び化合物10[一般式(VIII)で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ピレン環]の合成

化合物7(1.5g、4.00mmol)と1-ピレンカルバルデヒド(1.10g、4.79mmol)を酢酸150mlに溶解させ、これに酢酸アンモニウム(4.93g、63.9mmol)を加え100℃で15時間反応させた。反応終了後、水を加え、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し水洗したのち、減圧濃縮し、シリカゲルカラム(展開溶媒:キシレン/酢酸=20/1)に付して分離精製した。ナフトオキサゾール誘導体である化合物9の橙色結晶を1.12g(収率49.4%)と化合物10の黄色結晶0.82g(収率36.2%)を得た。



化合物 9



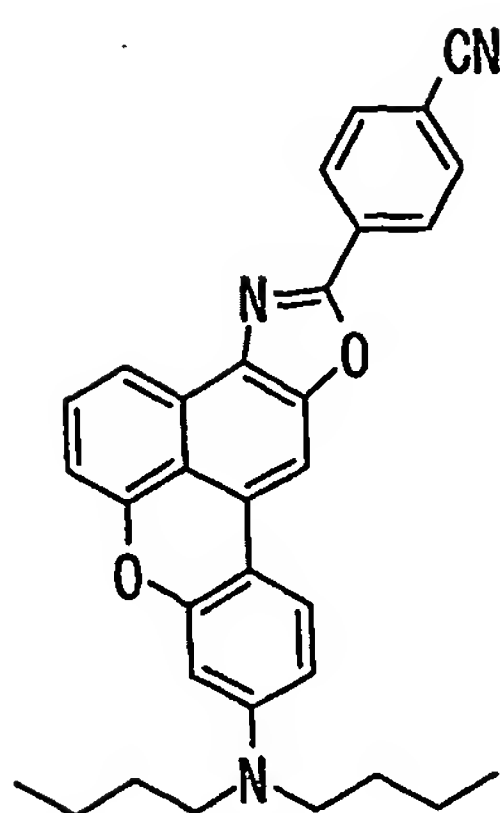
化合物 10

合成実施例 15

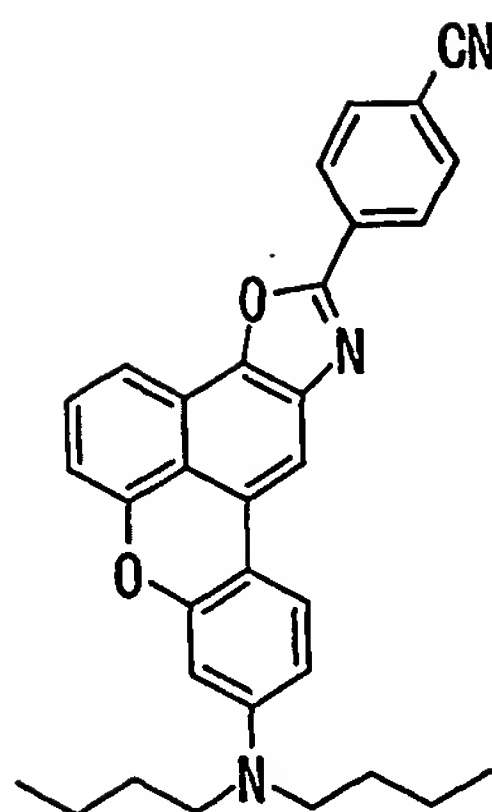
化合物 11 [一般式 (VII) で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ベンゼン環, Ar の置換基= CN]、化合物 12 [一般式 (VIII) で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ベンゼン環, Ar の置換基= CN] 及び化合物 13 [一般式 (VII) で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=NH$, Ar =ベンゼン環, Ar の置換基= CN] の合成

化合物 7 (0.176g、0.47mmol) と *p*-シアノベンズアルデヒド (0.61g、0.47mmol) を酢酸 8ml に溶解させ、これに酢酸アンモニウム (0.578g、7.5mmol) を加え 80℃ で 7 時間反応させた。反応終了後、反応物を減圧濃縮し、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、ジクロロメタンで生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し水洗したのち、減圧濃縮し、シリカゲルカラム (展開溶媒: ジクロロメタン) に付して分離し、化合物 13 の橙色結晶を 0.074g (収率 32%) と化合物 11 及び化合物 12 の混合物を得た。化合物 11 及び 12 の混合物をシリカゲルカラム (展開溶媒: キシレン/酢酸エチル=30/1) に付して分離精製した。化合物 11 の橙色結晶 0.02g (収率 9%) と化合物 12 の黄色結晶 0.019g (収率 8%) を得た。

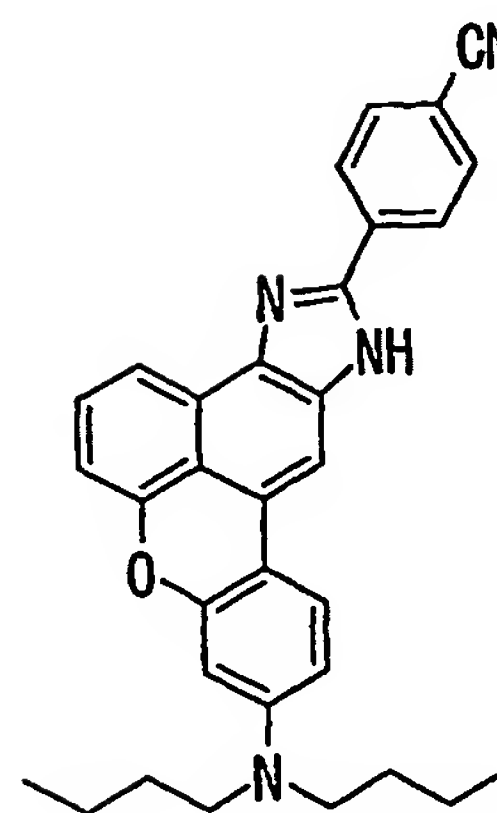
。



化合物 1 1



化合物 1 2

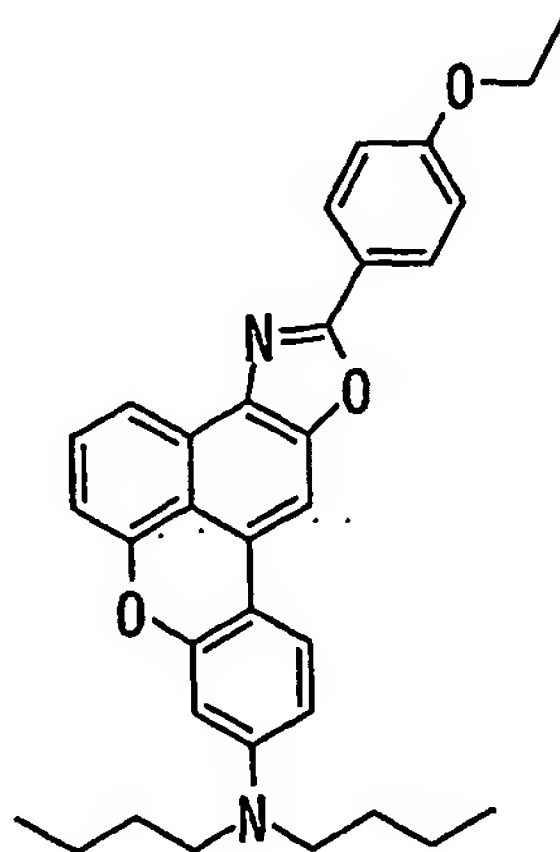


化合物 1 3

合成実施例 1 6

化合物 1 4 [一般式 (VII) で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ベンゼン環, Ar の置換基= OC_2H_5] の合成

化合物 7 (2.0g、5.3mmol) と p-エトキシベンズアルデヒド (0.96g、6.39mmol) を酢酸 60ml に溶解させ、これに酢酸アンモニウム (6.56g、84.3mmol) を加え 100℃ で 24 時間反応させた。反応終了後、反応物を減圧濃縮し、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、さらにジクロロメタンを加えて生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し水洗した後、減圧濃縮してシリカゲルカラム (展開溶媒: ジクロロメタン) に付して分離精製した。化合物 1 4 の黄色結晶 0.978g (収率 36.5%) を得た。

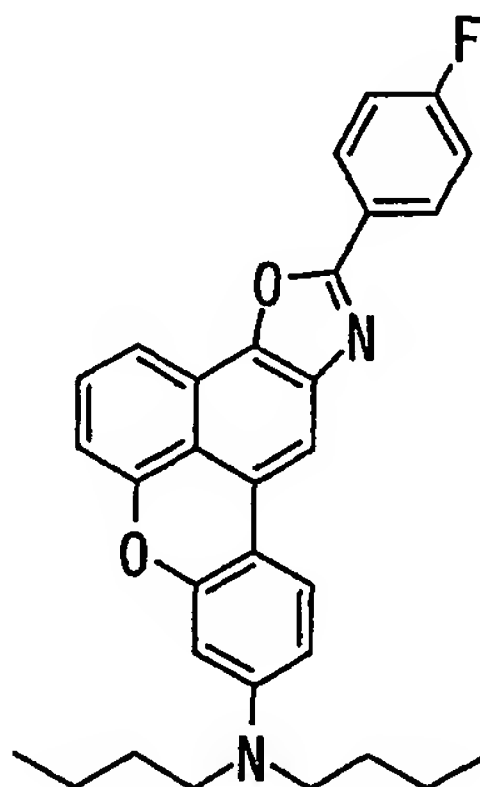


化合物 1 4

合成実施例 17

化合物 15 [一般式(VIII)で $R^1=R^2=n$ -ブチル基、 $X=O$, $Y=O$, Ar =ベンゼン環, Ar の置換基= F] の合成

化合物 7 (1.50g、4.00mmol) と 4-フルオロベンズアルデヒド (0.56g、4.51mmol) を酢酸70mlに溶解させ、これに酢酸アンモニウム (4.93g、63.9mmol) を加え90℃で3時間反応させた。反応終了後、反応物を減圧濃縮し、炭酸ナトリウム水溶液で中和を行い、ジクロロメタンで生成物を抽出した。ジクロロメタン層を分離し水洗したのち、減圧濃縮し、シリカゲルカラム (展開溶媒: キシレン/酢酸=20/1) に付して分離精製した。化合物 15 を0.22g (収率11.8%) 得た。



実施例 1～3

化合物 15

下記表 1 に示す (A) 蛍光色素、(B) バインダー材料 ((C) バインダー樹脂、(D) 光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び/又はオリゴマー)、(E) エポキシ基を有する化合物、その他成分 (溶剤も含む) を用いて、色変換材料組成物を調製した。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
|-------------------------|--|--|--|
| 蛍光色素 (A成分) | 化合物 1 0.072 g | 化合物 (V-a) 0.034 g | 化合物 (V-a) 0.034 g ローダミン 6 G 0.017 g ローダミン B 0.017 g |
| バインダー樹脂 (C成分) | ベンジルメタクリレート- メタクリル酸共重合体 (Mw=27,000 q=0.80) 1.9 g | メチルメタクリレート- メタクリル酸共重合体 (Mw=25,000 q=0.85) 1.9 g | 実施例 2 と同じ |
| モノマー/オリ ゴマー (D成分) | ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート (東亜合成製アロニック ス M-400) 1.5 g | トリメチロールプロパン トリアクリレート (東亜合成製アロニック ス M-309) 1.4 g | 実施例 2 と同じ |
| エポキシ化合物 (E成分) | クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂 (旭化成製 E C N 129 9) 0.20 g | なし | なし |
| その他の成分 | 2-アセトキシ-1-エ トキシプロパン (溶剤) 2.5 g シクロヘキサノン (溶剤) 3.0 g 光重合開始剤 (チバ・スベ シャリティー・ケミカルズ 製イルガキュア 907) 0.035 g | 2-アセトキシ-1-エ トキシプロパン (溶剤) 2.4 g シクロヘキサノン (溶剤) 3.0 g 光重合開始剤 (チバ・スベ シャリティー・ケミカルズ 製イルガキュア 907) 0.034 g | 実施例 2 と同じ |

得られた色変換膜用樹脂組成物を用いて、スピンコーター法により、2.5cm×5cmのガラス基板上に製膜した。製膜条件としては、スピンコーターの回転数を1000rpmとし、回転時間を10秒間として製膜し、120℃、2分の乾燥処理をした。その後300mJ/cm²の紫外光を照射したのちに200℃、60分の熱処理を施し、膜厚10μm以下の色変換膜を得た。

得られた色変換膜について、上記(1)色変換性能の評価及び(2)色変換膜への励起光連続照射試験(色素保持率の評価)の方法に従い、440nmにピークを持つ青色EL素子を用いて初期色変換効率及び色度座標を求め、さらに、青色EL素子を400nitで1000時間照射した後の色度及び色素保持率を測定した。それらの結果を表3に示す。

比較例 1 及び 2

下記表 2 に示す蛍光色素、バインダー材料（バインダー樹脂、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマー）、エポキシ基を有する化合物、その他成分（溶剤も含む）を用いて、色変換材料組成物を調製した。

表 2

| | 比較例 1 | 比較例 2 |
|----------------------|-------------------|---|
| 蛍光色素 (A成分) | クマリン 6 0.034 g | クマリン 6 0.034 g ローダミン 6 G 0.017 g ローダミン B 0.017 g |
| バインダー樹脂 (C成分) | 実施例 2 と同じ | 実施例 2 と同じ |
| モノマー／オリ ゴマー (D成分) | 実施例 2 と同じ | 実施例 2 と同じ |
| エポキシ化合物 (E成分) | なし | なし |
| その他の成分 | 実施例 2 と同じ | 実施例 2 と同じ |

得られた色変換膜用樹脂組成物を用いて、実施例 1～3 と同様にして色変換膜を得、初期色変換効率及び初期色度を求め、さらに、照射後色度及び色素保持率を測定した。それらの結果を表 3 に示す。

表 3

| | 初期色変換効率 (%) | 色度 (初期) | 色度 (光照射後) | 色素保持率 (%) |
|-------|----------------|------------|--------------|--------------|
| 実施例 1 | 49.6 | 0.23, 0.63 | 0.22, 0.62 | 72.7 |
| 実施例 2 | 50.3 | 0.25, 0.65 | 0.23, 0.63 | 78.3 |
| 実施例 3 | 19.2 | 0.64, 0.35 | 0.63, 0.36 | 79.1 |
| 比較例 1 | 52.0 | 0.23, 0.63 | 0.20, 0.60 | 49.3 |
| 比較例 2 | 19.0 | 0.64, 0.35 | 0.61, 0.37 | 62.1 |

表 3 に示したように、比較例 1 及び 2 では、初期色変換効率が実施例 1～3 と遜色無いが色素保持率が著しく劣っていると同時に、光照射前後の色変化が大きい。

また、比較例の色変換材料組成物は保管中（冷蔵庫 5℃）にクマリン 6 の結晶が析出してしまった。

実施例 4 ～ 13

下記表 4 ～ 6 に示す（A）蛍光色素、（B）バインダー材料（（C）バインダー樹脂、（D）光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマー）、（E）エポキシ基を有する化合物、その他成分（溶剤も含む）を用いて、色変換材料組成物を調製した。

表 4

| 実施例 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|------------------|--|--|-----------------|
| 色素 (A成分) | 化合物11 0.0018g 化合物12 0.0018g | 化合物10 0.0035g | 化合物9 0.0035g |
| バインダー樹脂 (C成分) | メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=25,000 q=0.85) 0.40g | ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=27,000 q=0.80) 0.40g | 実施例4と同じ |
| モノマー/オリゴマー(D成分) | ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成製アロニックスM-305) 0.29g | トリメチロールプロパントリアクリレート (東亜合成製アロニックスM-309) 0.29g | 実施例4と同じ |
| エポキシ化合物 (E成分) | なし | なし | なし |
| その他の成分 | 2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(溶剤) 0.75g シクロヘキサノン(溶剤)0.56g 光重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製イルガキュア907) 0.0063g | 実施例4と同じ | 実施例4と同じ |

表 5

| 実施例 | 実施例7 | 実施例8 |
|---------------------|------------------|---|
| 色素 (A成分) | 化合物13 0.0035g | 化合物9 0.0060g |
| バインダー樹脂 (C成分) | 実施例4と同じ | メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=25,000 q=0.87) 0.40g |
| モノマー/オリゴマー (D成分) | 実施例4と同じ | 実施例4と同じ |
| エポキシ化合物 (E成分) | なし | クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (旭化成製ECN1299) 0.15g |
| その他の成分 | 実施例4と同じ | 実施例4と同じ |

表 6

| 実施例 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 |
|---------------------|---|---------------------|---|
| 色素 (A成分) | 化合物(V-d) 0.0035g | 化合物(V-c) 0.0021g | 化合物(III-c) 0.0026g |
| バインダー樹脂 (C成分) | メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=25,000 q=0.87) 0.40g | 実施例9と同じ | ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=27,000 q=0.80) 0.47g |
| モノマー/オリゴマー (D成分) | ペンタエリスリトールトリ アクリレート (東亜合成製アロニックス M-305) 0.29g | 実施例9と同じ | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (東亜合成製アロニックス M-400) 0.39g |
| エポキシ化合物 (E成分) | なし | なし | クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (旭化成製ECN1299) 0.023g |
| その他の成分 | 2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(溶剤) 0.75g テトラクロロエタン(溶剤) 0.56g 光重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製イルガキュア907) 0.0063g | 実施例9と同じ | 2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(溶剤) 0.86g テトラクロロエタン(溶剤) 0.28g 光重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製イルガキュア907) 0.0044g |

表 7

| 実施例 | 実施例12 | 実施例13 |
|---------------------|----------------------------------|---------|
| 色素 (A成分) | 化合物8 0.010g | 実施例9と同じ |
| バインダー樹脂 (C成分) | ポリカーボネート (Mw=20,000) 1.99g | |
| モノマー／オリゴ マー(D成分) | なし | |
| エポキシ化合物 (E成分) | なし | |
| その他の成分 | トルエン(溶剤)8.0g | |

実施例4～12については、得られた色変換膜用樹脂組成物を用いて、スピンコーター法により、2.5cm×5cmのガラス基板上に製膜した。製膜条件としては、スピンコーターの回転数を1000rpmとし、回転時間を10秒間として製膜し、120℃、2分の乾燥処理をした。

その後、実施例4～11については300mJ/cm²の紫外光を照射したのちに200℃、60分の熱処理を施し、膜厚10μm以下の色変換膜を得た。実施例12については200℃、60分の熱処理のみを施した。また、実施例13については調製した色変換材料を市販の青色LED素子に塗布し、70℃で乾燥した。

得られた色変換膜について、上記(1)色変換性能の評価及び(2)色変換膜への励起光連続照射試験(色素保持率の評価)の方法に従い、470nmにピークを持つ青色EL素子を用いて初期色変換効率及び色度座標を求め、さらに、青色EL素子を400nitで1000時間照射した後の色度及び色素保持率を測定した。それらの結果を表8に示す。

表 8

| | 初期 色変換効率(%) | 色度 (初期) | 色度 (光照射後) | 色素保持率 (%) |
|-------|----------------|------------|--------------|--------------|
| 実施例4 | 51.0 | 0.23, 0.63 | 0.21, 0.61 | 57.9 |
| 実施例5 | 48.5 | 0.23, 0.64 | 0.21, 0.62 | 57.5 |
| 実施例6 | 48.7 | 0.24, 0.63 | 0.21, 0.61 | 58.8 |
| 実施例7 | 49.9 | 0.22, 0.63 | 0.21, 0.62 | 65.8 |
| 実施例8 | 51.1 | 0.24, 0.62 | 0.22, 0.61 | 58.2 |
| 実施例9 | 51.5 | 0.22, 0.62 | 0.20, 0.60 | 75.8 |
| 実施例10 | 51.9 | 0.23, 0.63 | 0.21, 0.61 | 78.3 |
| 実施例11 | 47.9 | 0.20, 0.60 | 0.20, 0.60 | 79.8 |
| 実施例12 | 47.6 | 0.22, 0.62 | 0.21, 0.61 | 73.9 |

また、実施例4～12の色変換材料組成物は冷蔵庫5℃にて安定に保管できた。さらに、実施例13では緑色の発光を目視にて確認できた。

産業上の利用可能性

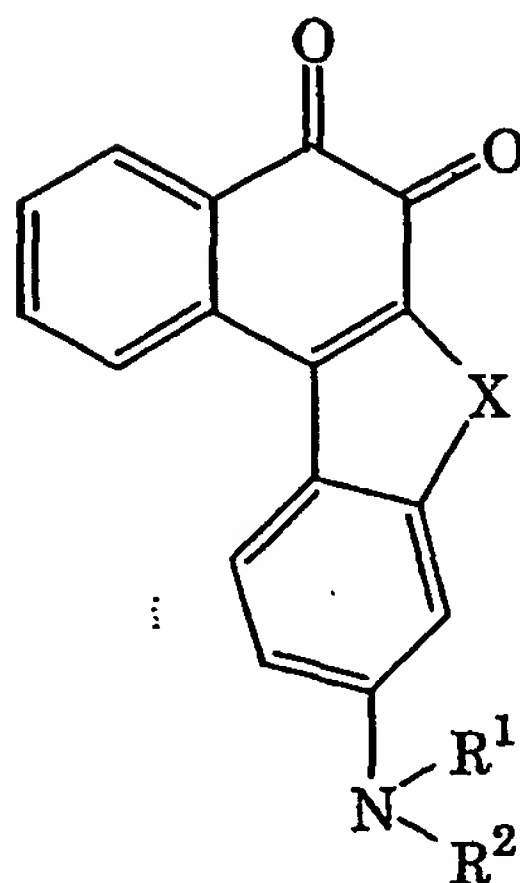
本発明によれば、分散染料、インクジェットプリント用色素、有機電解発光素子の発光材料などとして、あるいは包接錯体（クラスレート）形成能と蛍光性を有し、各種の有機低分子化合物（有機ゲスト分子）を包接させることにより、色素の固体光物性（色調と蛍光性）を大きく変化させる有機蛍光性色素などとして機能し、各種用途に好適に用いられる新規な複素多環系化合物を提供することができ、該複素多環式化合物からなる色素、該複素多環系化合物を含む顔料又は染料は、種々の用途に有用であり特に、色変換材料組成物の材料として適している。

また、本発明の色変換材料組成物から得られた色変換膜は、長時間使用しても色変換性能が劣化せず、保管中に色素が析出し使用できなくなってしまうことがない。

このため、本発明の色変換膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子やLED素子等をフルカラー化する色変換膜として最適である。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表される複素多環系化合物。

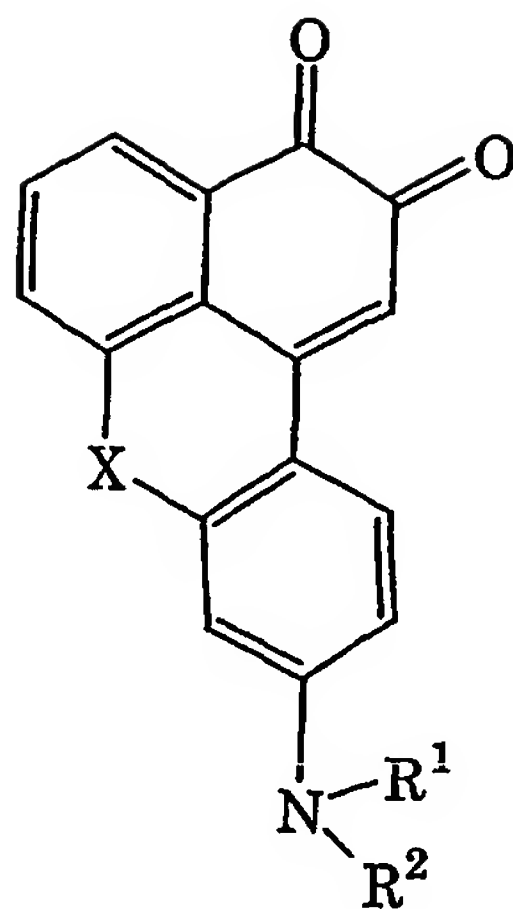


(I)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。]

2. 下記一般式 (II) で表される複素多環系化合物。

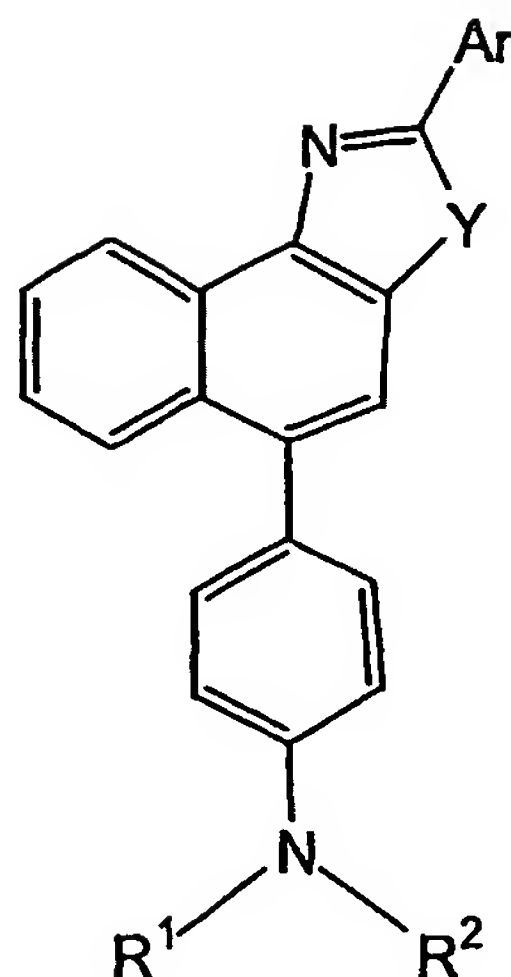


(II)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。]

3. 下記一般式 (III) で表される複素多環系化合物。



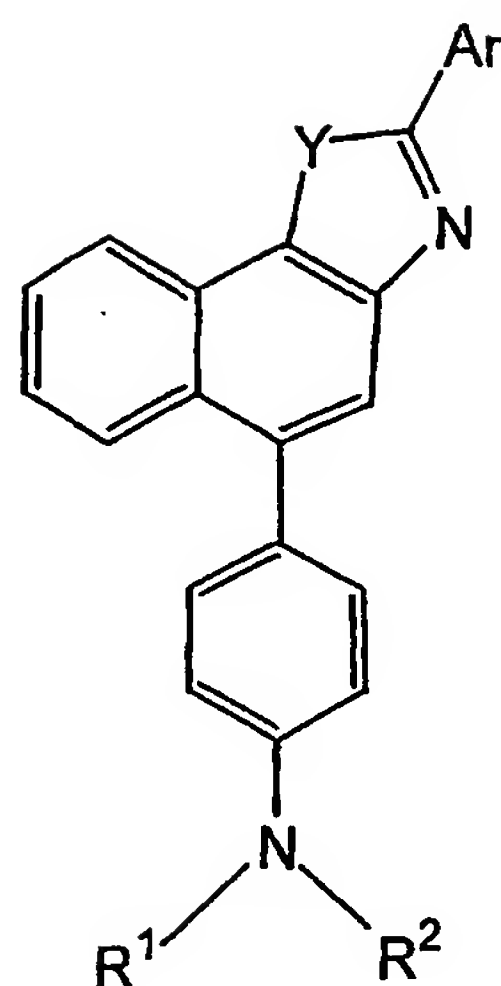
(III)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

Y は、酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。]

4. 下記一般式 (IV) で表される複素多環系化合物。



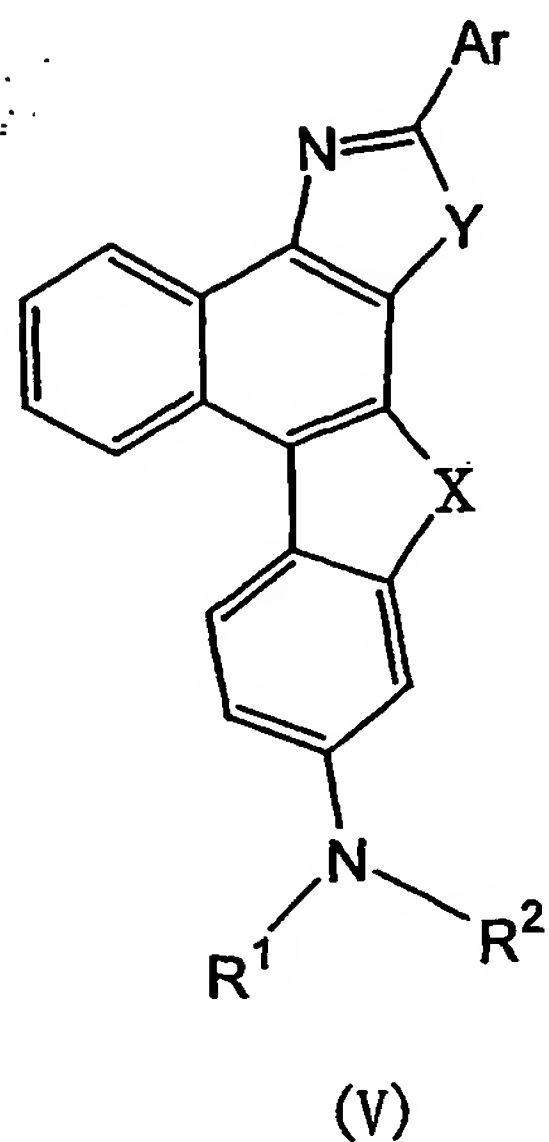
(IV)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1～10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7～30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5～20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

Y は、酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1～10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5～20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 5～20 のヘテロアリール基を示す。]

5. 下記一般式 (V) で表される複素多環系化合物。



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

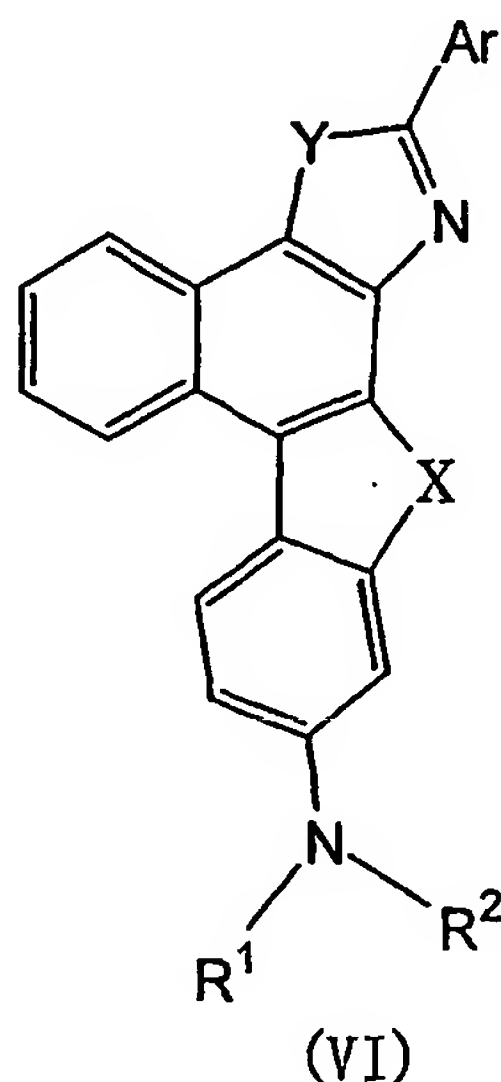
X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は置換基を

有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。]

6. 下記一般式 (VI) で表される複素多環系化合物。



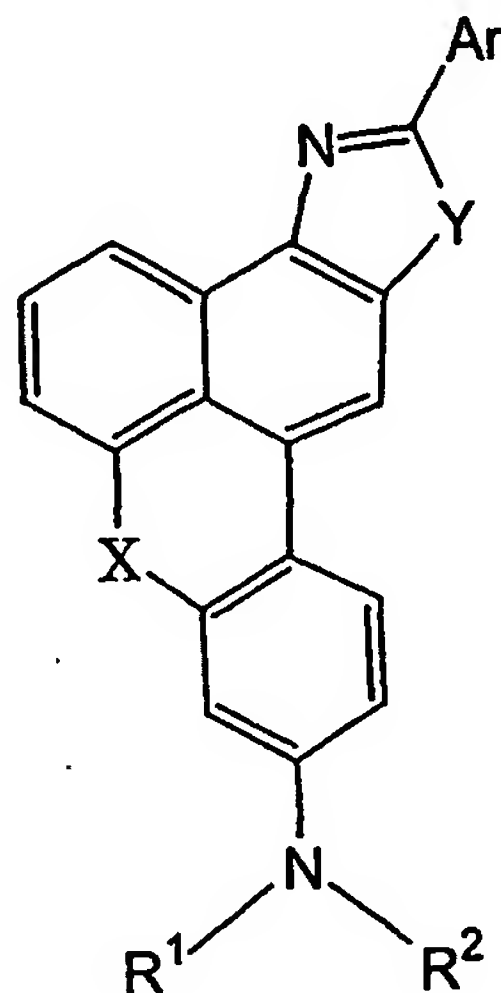
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。]

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Ar は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。]

7. 下記一般式 (VII) で表される複素多環系化合物。



(VII)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

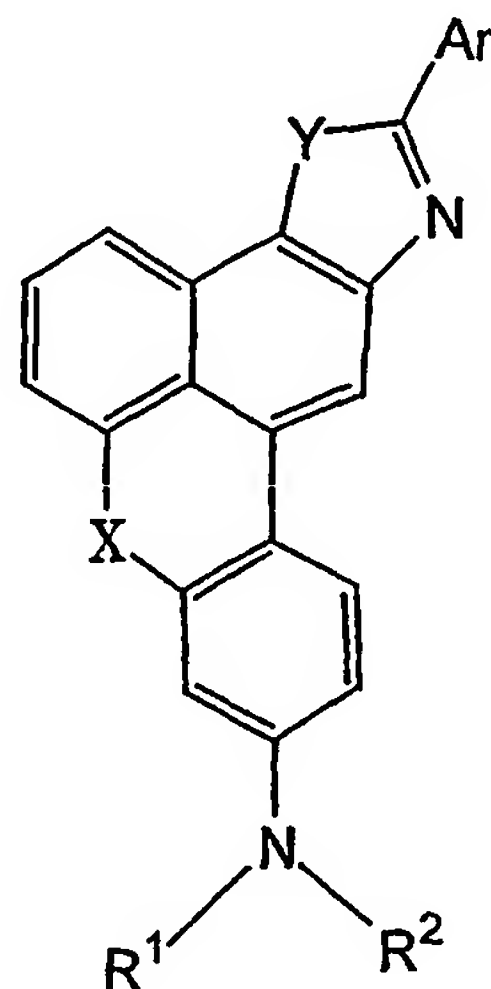
X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリー

ル基を示す。)を示す。

Arは、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。]

8. 下記一般式(VIII)で表される複素多環系化合物。



(VIII)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数7～30のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

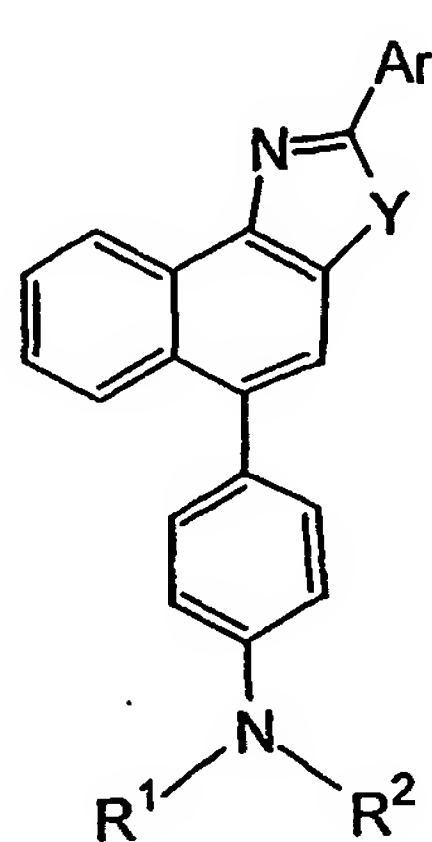
Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。)を示す。

Yは、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6

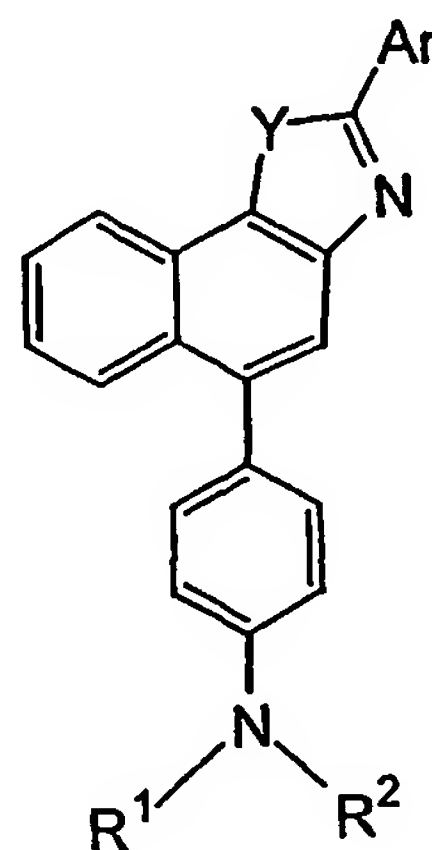
～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。)を示す。

Arは、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基を示す。]

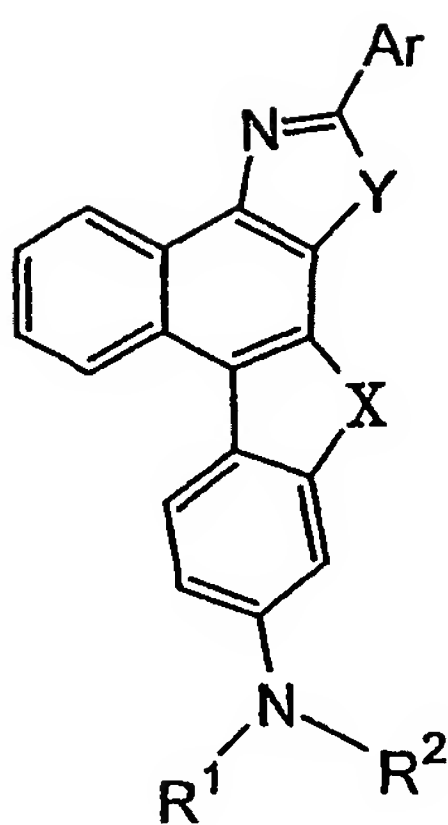
9. (A) 下記一般式(III)～(VIII)で表わされる複素多環系化合物のうちの少なくとも一種類からなる蛍光色素と、(B) バインダー材料を含む色変換材料組成物。



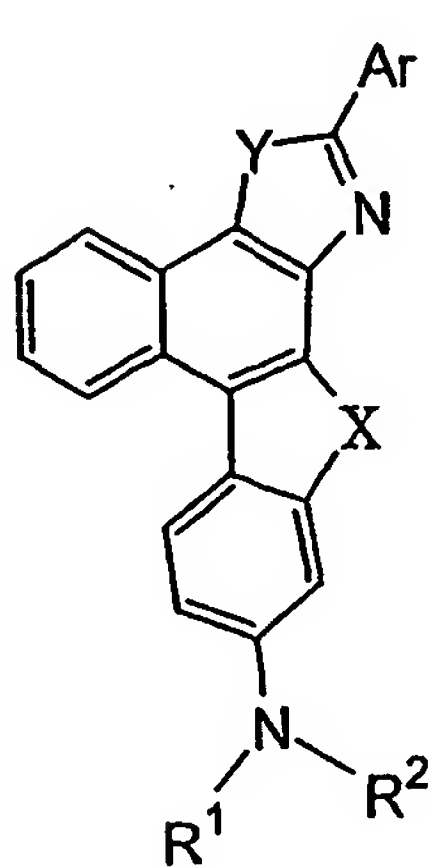
(III)



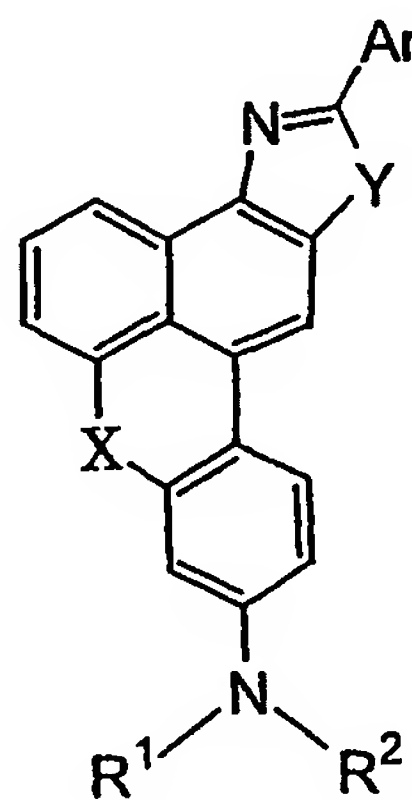
(IV)



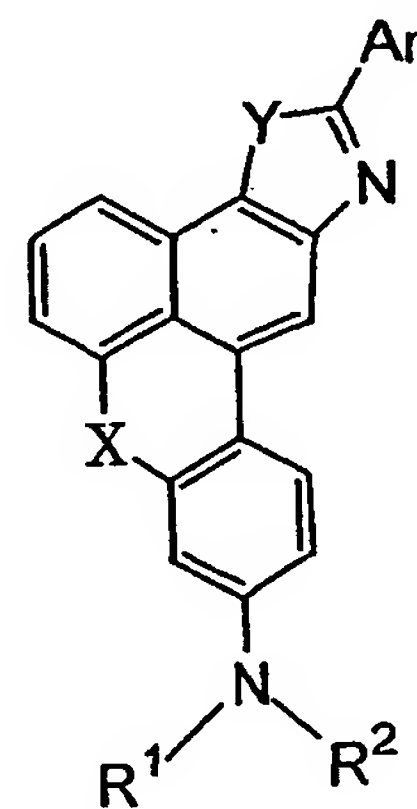
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 30 のアリールアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよく、窒素原子が結合しているベンゼン環と共に環構造を形成していてもよい。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^3-$ (R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 又は $-NR^4-$ (R^4 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。) を示す。ただし、一般式 (III) 及び (IV) においては、Y は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ を示す。

A r は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 のヘテロアリール基を示す。]

10. 前記 (B) バインダー材料が光反応性樹脂である請求項 9 に記載の色変換材料組成物。

11. 前記 (B) バインダー材料が熱硬化性樹脂である請求項 9 に記載の色変換材料組成物。

12. 前記 (B) バインダー材料が熱可塑性樹脂である請求項 9 に記載の色変換材料組成物。

13. 前記 (B) バインダー材料が、(C) メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体と、(D) 光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとを含む請求項 9 に記載の色変換材料組成物。

14. 前記バインダー材料が、(C)メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体100重量部に対し、(D)光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーを10～200重量部含む請求項13に記載の色変換材料組成物。

15. さらに(E)エポキシ基を有する化合物を含む請求項9に記載の色変換材料組成物。

16. 前記色変換材料組成物の固形分の全重量に対し、(E)エポキシ基を有する化合物を0.5～15重量%含む請求項15に記載の色変換材料組成物。

17. 前記色変換材料組成物の固形分の全重量に対し、前記(A)成分を0.1～10重量%含む請求項9に記載の色変換材料組成物。

18. さらにローダミン系の蛍光色素から選ばれる少なくとも一種類からなる蛍光色素を含む請求項9に記載の色変換材料組成物。

19. 請求項9～18のいずれかに記載の色変換材料組成物からなる色変換膜。

20. 請求項9、10及び13～18のいずれかに記載の色変換材料組成物を用い、フォトリソグラフィ法で形成されてなる色変換膜。

21. 光源の光を吸収し、より長波長の光を発光する請求項19に記載の色変換膜。

22. 前記光源が有機エレクトロルミネッセンス素子又はLED素子である請求項21に記載の色変換膜。

23. 請求項1～8のいずれかに記載の複素多環系化合物からなる色素。

24. 請求項1～8のいずれかに記載の複素多環系化合物を含む顔料又は染料。

図 1

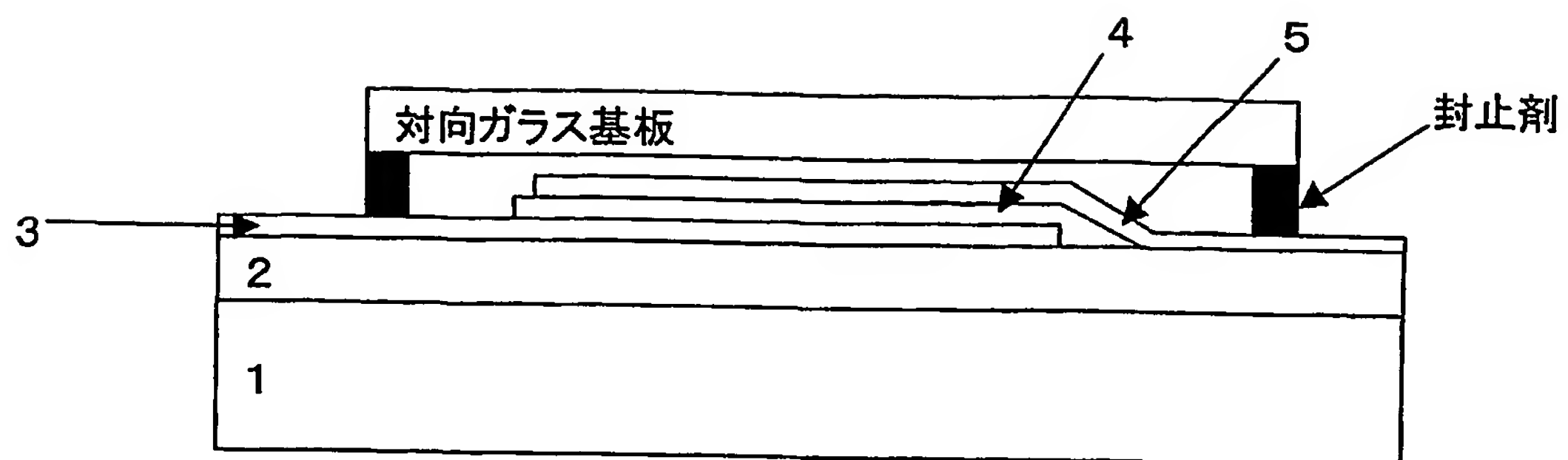
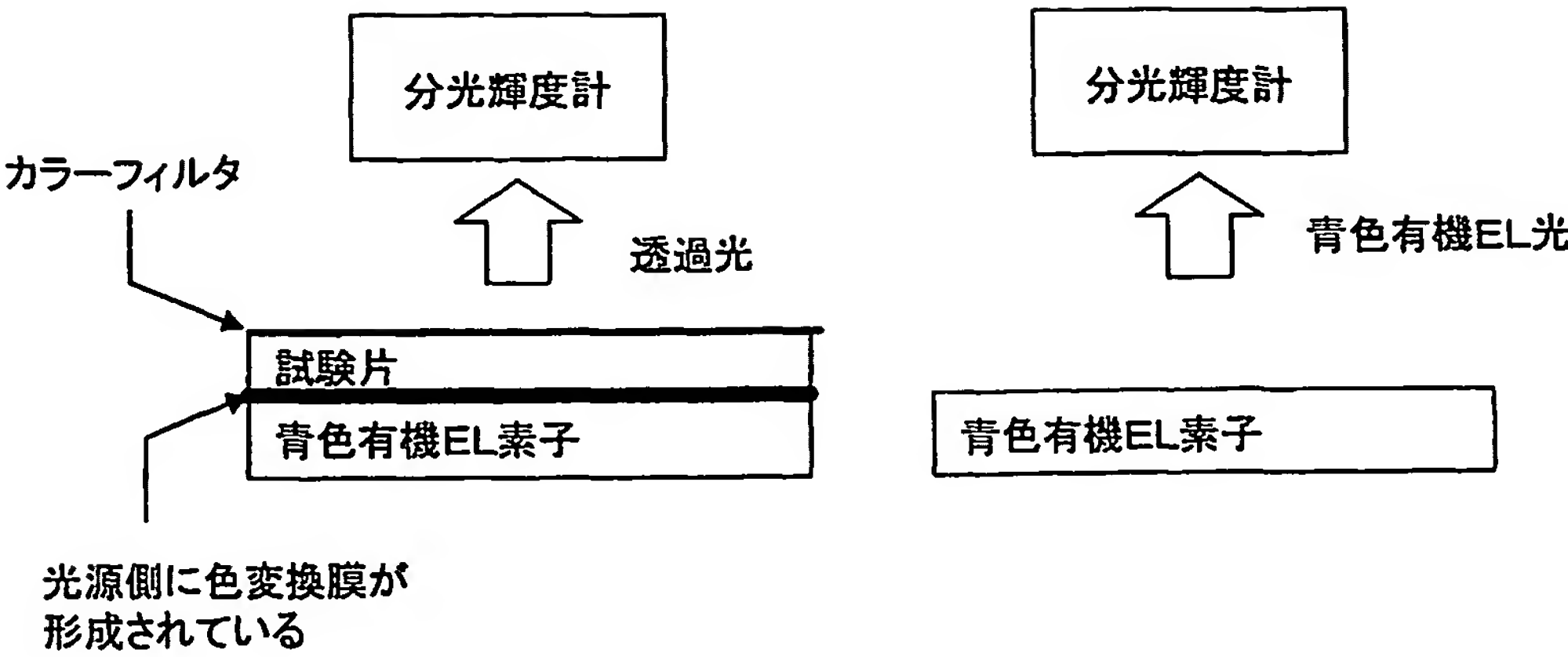
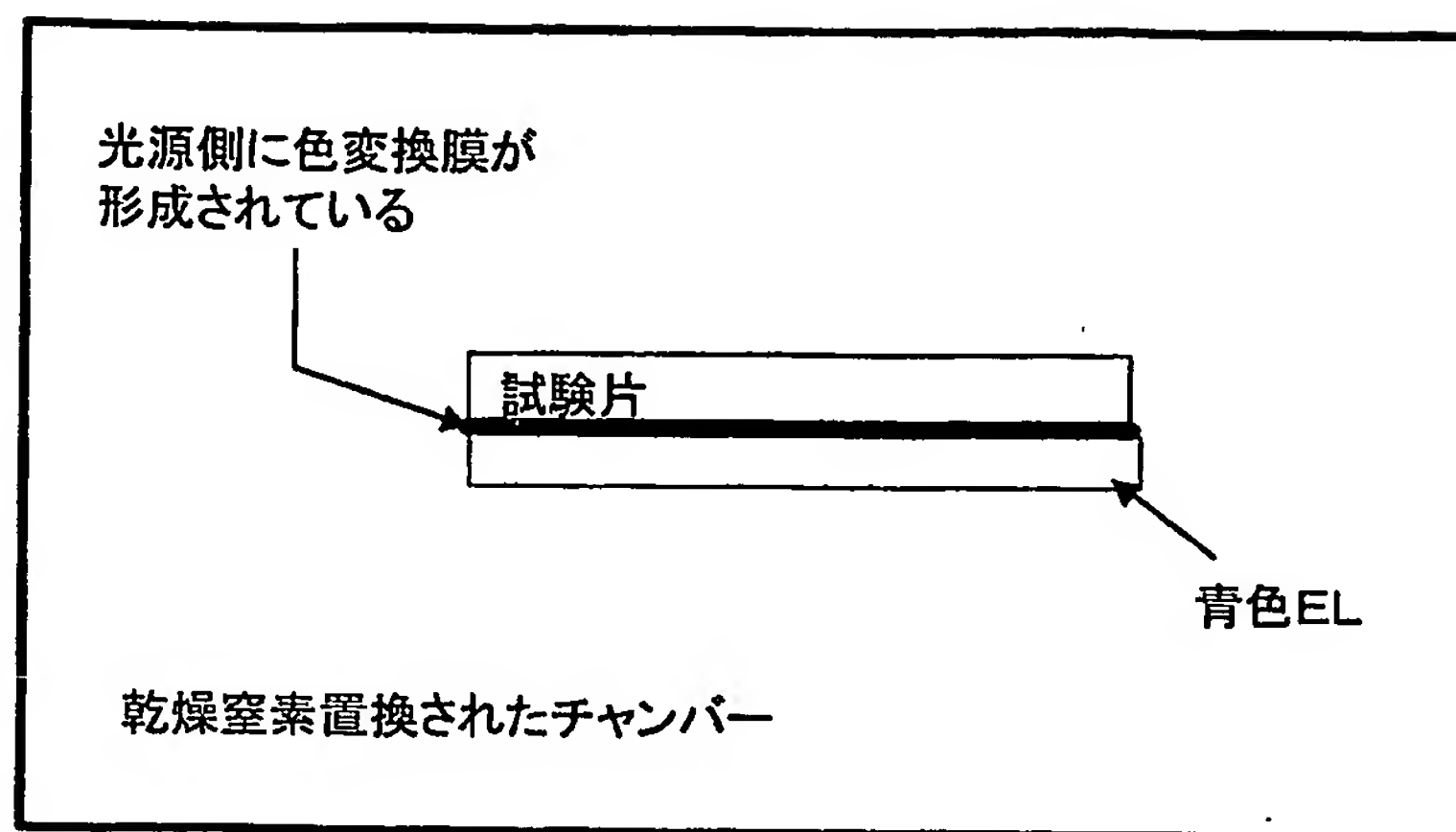


図 2



両者を比較して色変換効率を算出する

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D263/60, 307/77, 498/04, 498/06, 311/78, 491/06,
C09B57/00, 57/12, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D263/60, 307/77, 498/04, 498/06, 311/78, 491/06,
C09B57/00, 57/12, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | EP 600668 A1 (PILKINGTON PLC.), 08 June, 1994 (08.06.94), & JP 7-33775 A | 1-24 |
| A | WO 99/20630 A1 (JAMES BORINSON LTD.), 29 April, 1999 (29.04.99), & EP 1025107 A1 | 1-24 |
| A | JP 11-124572 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 May, 1999 (11.05.99), (Family: none) | 1-24 |
| P, A | JP 2003-217857 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), (Family: none) | 1-24 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2004 (10.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, A | JP 2003-229274 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), (Family: none) | 1-24 |
| P, A | JP 2004-6064 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), (Family: none) | 1-24 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001472

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although a group of compounds set forth in claims 1-8 has in common a chemical structure of 1-(p-aminophenyl)naphthalene derivatives, compounds having the chemical structure are publicly known as disclosed in EP 600668 and so on. Thus, the chemical structure is not an important chemical structural element. Further, there is no other common matter among the inventions which is considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence. Accordingly, a group of inventions of claims 1-8 is not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D263/60, 307/77, 498/04, 498/06, 311/78, 491/06,
C09B57/00, 57/12, C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D263/60, 307/77, 498/04, 498/06, 311/78, 491/06,
C09B57/00, 57/12, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | EP 600668 A1 (PILKINGTON PLC) 1994.06.08 & JP 7-33775 A | 1-24 |
| A | WO 99/20630 A1 (JAMES ROBINSON LIMITED) 1999.04.29 & EP 10 25107 A1 | 1-24 |
| A | JP 11-124572 A (三菱化学株式会社) 1999.05.11 (ファミリーな し) | 1-24 |
| PA | JP 2003-217857 A (日本化薬株式会社) 2003.07.31 (ファミリーな し) | 1-24 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田名部 拓也

4P

3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P A | JP 2003-229274 A (日本化薬株式会社) 2003.08.15 (ファミリーなし) | 1-24 |
| P A | JP 2004-6064 A (日本化薬株式会社) 2004.01.08 (ファミリーなし) | 1-24 |

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

クレーム1-8に記載された化合物群は、1-(p-アミノ)フェニル-ナフタレン誘導体という共通の化学構造を有するものと認められるものの、かかる構造を有する化合物は、EP 600668 等に記載されているように公知のものであるから、その化学構造が重要な化学構造要素であるとはできない。そして、これらの一群の発明の間にはPCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通な事項は存在しない。したがって、これら一群の発明は単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。